

PAT-NO: JP409117735A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 09117735 A

TITLE: DECOMPOSING TREATMENT OF ORGANIC HETERO COMPOUND SUCH AS
POISON GAS BY HYDROTHERMAL ACTION

PUBN-DATE: May 6, 1997

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

ISHIKAWA, MASATOSHI

YAMAZAKI, NAKAMICHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

ISHIKAWA MASATOSHI

YAMAZAKI NAKAMICHI

COUNTRY

N/A

N/A

APPL-NO: JP07313421

APPL-DATE: October 26, 1995

INT-CL (IPC): B09B003/00, B09B003/00 , A62D003/00

US-CL-CURRENT: 588/312, 588/313 , 588/317 , 588/318 , 588/319 , 588/320
588/401 , 588/406 , 588/408 , 588/409

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent secondary environmental pollution from occurring by putting a poison gas shell in which poison gas such as sarin is sealed in a hydrothermal reactor and piercing the shell in an airtight state to discharge the contents to inside the reactor and performing hydrothermal reaction treatment by water or alkali water.

SOLUTION: A shell of poison gas such as sarin or a container in which an organic hetero compound such as PCB is sealed is put in a batch type hydrothermal reactor, and is isolated from outside. By jetting alkali water under high pressure and at high speed by a water jet device, the gas shell or the like is pierced to discharge the contents to inside the reactor. After removing the water jet device, hydroxide of metal such as iron is subjected to hydrothermal reaction under a catalyst or oxygen-or air-blowing in critical conditions by hydrothermal action of water or alkali water by a hardly decomposable material. In this way, poison gas or the like is converted into hydrocarbon or neutralized salt, and is made harmless. Next, the resultant hydrocarbon or the like is cooled under reduced pressure, and is fractionated by component.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-117735

(43) 公開日 平成9年(1997)5月6日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 9 B 3/00			B 0 9 B 3/00	3 0 4 Z
	Z A B		A 6 2 D 3/00	Z A B
A 6 2 D 3/00	Z A B		B 0 9 B 3/00	Z A B
				3 0 1 S

審査請求 未請求 請求項の数4 書面 (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願平7-313421

(22) 出願日 平成7年(1995)10月26日

(71) 出願人 594141820

石川 雅敏

茨城県牛久市栄町4丁目142番地-2

(71) 出願人 000178479

山崎 仲道

高知県高岡郡佐川町甲107

(72) 発明者 石川 雅敏

茨城県牛久市栄町4丁目142番地-2

(72) 発明者 山崎 仲道

高知県高岡郡佐川町甲107番地

(54) 【発明の名称】 水熱作用による毒ガス等の有機系ヘテロ化合物質の分解処理法

(57) 【要約】 (修正有)

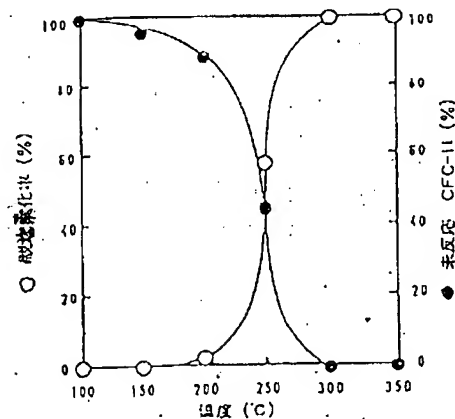
【課題】毒ガス、有機ハロゲン化合物、或いはその他の有機系ヘテロ化合物は、臨界点近傍の水熱作用を利用することにより無害化することが可能である。残存する砒素等の重金属を主とした毒性物質は、安定な固化体中に密封する。

【解決手段】毒ガス弾或いは有機ハロゲン化合物等の有機系ヘテロ化合物を封入した各種容器をオートクレーブ等の反応容器に挿入密封し、アルカリ水を使ったウォータージェット、切断機械、或いは水中プラズマ等の方法により砲弾或いは容器を穿孔・切断と同時に起爆力を封殺し、水、アルカリ性水溶液、酸性水溶液或いは酸化還元反応を併用した水熱脱塩素化反応によって無毒性の物質に置換すると共に、砒素或いは砒素化合物のような有毒性物質をセメント化或いは水熱固化反応によってガラス質内に密封して外部への浸出を防止し、長期保管を図る。

NaOH性水熱溶液を使用した場合の

CFC-11の水熱分解

(脱塩素率およびCFC-11残存率と温度)



CFC-11 : 5w %, 4M-NaOH : 10cm³, 反応時間 : 30分, 充填率 : 58%

【特許請求の範囲】

【請求項1】(1) サリン、ソマン、タリン、VXガス、びらん性ガス、催涙性ガス、くしゃみガス等の毒ガス弾、或いはPCB、フロン等の有機系ヘテロ化合物質を封入した砲弾、金属製ポンペ等の収納容器をオートクレーブ等の水熱反応装置に挿入して外気と遮断し、これにウォータージェット器でアルカリ水を高圧高速で噴射し、或いは機械法、水中プラズマ法等によって、弾体あるいは容器を穿孔・切断し、これによってガス弾内の炸薬の爆発力を封殺する共に、毒ガス等の内容物質を反応装置内に放出拡散させる工程と、(2) 前記請求項1-(1)における穿孔・切断作業終了後、使用したウォータージェット器等の切断用機器を反応容器から摘出し、難分解物質によっては鉄等の金属水酸化物を触媒、或いは酸素乃至空気の吹き込みの元に、臨界条件下で水・アルカリ水の水熱作用によって毒ガス或いは有毒有害性物質を炭化水素系の有機化合物や中和塩等に転換し、無毒無害化する工程と、(3) 前記請求項1-(2)で水熱反応に結果生じた反応生成物を減圧・冷却して物質毎に分留する工程と、(4) 前記請求項1-(3)から送られた反応液を精留工程で精留分離し、残差を回収する工程。

【請求項2】(1) 前記の工程終了後、請求項1-(2)で挿入した弾体あるいは金属等の容器をオートクレーブ等の反応装置から撤去して洗浄し回収する工程と、(2) 前記請求項1の全工程で分離回収したガス性の反応生成物の内、無害な炭化水素系ガスは請求項1の水熱反応工程の燃料として再利用する工程と、(3) 請求項1で回収した反応液、及び請求項2で使用した洗浄液は、キレート樹脂法乃至イオン交換器によって中和塩やイオンを除去し、所定の検査を行って無毒無害な液は前記請求項1に送って循環再使用し、重金属類或いは砒素系化合物等を含んだ有毒有害液は容器に保管する工程と、(4) 前記請求項1で発生した残差を回収して容器に保管する工程。

【請求項3】(1) 前記請求項1-(2)の水熱反応工程において砒素系物質が含まれている場合は、アルカリ液中に水酸化カルシウムを投入してカルシウム(亜)砒酸塩の共沈化を促進し、或いは三塩化鉄(第二塩化鉄)水溶液を加えて(亜)砒鉄系沈澱物形成を促進させる等の方法により、残差として回収を容易にする工程と、(2) 請求項1、2、3で保管した溶液及び残差に砒素系物質或いは重金属類等が含まれている場合、これをセメントで固化するか、或いは珪石等の固化母剤に混入し臨界条件下で水熱固化反応させてガラス化或いはセラミックス化して内部に封じ込めてその浸出を防止する工程と、(3) 前記請求項3-(2)でセメントないしガラス等に固化し有毒有害な固化体は、鉄製容器に密封し、状況によって更にガラスコーティングを加えて、砂漠、鉱山跡等の地下深くに埋設保管する工程。

【請求項4】(1) 前記請求項1-(2)において、有機化合物を抽出してチューブリアクター方式の連続式水熱処理装置に導入し、連続運転しながら温度を増加させたり、ポンプによる圧送で同一温度で圧力を自由に変えることによって反応速度を高め、加熱細管を高速通過させる連続水熱システムを取り入れた工程と、(2) 前記請求項1、請求項2、請求項3、請求項4の部分ないし全ての工程を処理する装置一式を車両に搭載し、毒性物質の発生場所乃至保管場所の許容された近辺において処理するか、或いは人口希薄な場所に移動運搬して処理するための、毒性物質の放出拡散事故に対処する工程。

【発明の詳細な説明】

【0001】これについては以下のように各項目別に分けて説明する。

【0002】〔産業上の利用分野〕臨界点近傍での水熱反応を使えば、PCB、フロン、塩化メチレン等の地球環境上有害な有機ハロゲン化合物やプラスチック類の解体、汚泥、し尿等のあらゆる有機系ヘテロ化合物質の分解処理が、閉体系で且つ低コストの処理が可能となる。また連続式水熱反応技術を使えば、石炭、石油、天然ガス等のエネルギー資源の液化・ガス化の際に、有害な硫黄等のヘテロ物質の除去も可能であり、産業上の利用分野は非常に広い。有機ヘテロ化合物の1種である毒ガス(弾)は第1次、第2次大戦で大量に生産されたが、その後欧州、中国各地の地中、水中、海中等に大量に投棄埋蔵されたまま、今なお人畜に多大な被害を与えている。特に中国では、現在判明した分だけでも260万本を超える旧日本軍の毒ガス弾が残存し、更には未確認のものも無数にあり、住民に恐怖と被害を与えている。これら毒ガスは基本的に有機ヘテロ化合物質の化学構造をもっているため、臨界点近傍での水熱反応によって分解し無害化が極めて容易であり、同時にこのプロセスは完全な閉体系での処理で行うために2次公害の恐れも無く、且つ投棄埋蔵カ所周辺の汚染土壌等の処理も可能である。

【0003】〔従来の技術〕従来毒ガス等の解体処理法は、焼却法、プラズマ法、化学法、極端にはロシアの地下核爆発法などの例もあるが、主として焼却処分がなされている。焼却法は相対的に低コストで同時に大量処理が可能である利点を有するが、砲弾の爆発、焼却温度の異常上昇による操業率の低下、毒ガス製造過程に混入する塩素系化合物等による炉の著しい腐食の問題が未解決のまま残されている。更に焼却法は、塩化水素、塩素ガス、ダイオキシン等毒性物質を含んだ煙の拡散や焼却灰および廃液等による2次公害発生の問題があり、米国や中近東のように人口希薄な砂漠地帯での処理ならばとにかく、日本、中国、欧州のような人口密集地帯での焼却処理は困難である。プラズマ法は超高温分解で完全分解の可能性が高いが、設備コスト、ランニングコストが高く、塩酸や塩素ガスが発生する。化学的還元法は条件

が温和であるが、触媒の使用が不可欠で、塩酸や塩素ガスが発生する。超臨界水熱法は有機高分子の液化と併用できるが、操業条件が厳しくまた塩酸や塩素ガスが発生する。等のような欠点がある。

【0004】〔発明が解決しようとする課題〕焼却法に見られる塩化水素、塩素ガス、ダイオキシン等毒性物質を含んだ煙や、焼却灰および廃液等の拡散等による2次公害発生を防止する問題と、毒性が消滅しない砒素（砒素系化合物）の処分法の問題があり、水熱法による閉体系内で処理と残存毒性物質の水熱固化法による解決を図る。

【0005】〔課題を解決するための手段〕水の性質は温度・圧力の著しい上昇によって著しく変化し、臨界点近傍ではイオン積が極度に増大し、共有結合性の強い物質でもC-C1のように結合腕に電子的な価があれば容易に加水分解を起こす。一方毒ガスの化学構造上の特徴は、炭素の4本の腕に対して、炭素-水素との結合と、炭素-塩素等のハロゲン、硫黄、燐、酸素、窒素、そして砒素などの所謂ヘテロ物質との結合と、炭素同志の結合したもののが鎖状ないし環状に連なった構造にある。故に主として水熱加水分解反応により、或いは分子間脱ハロゲン化水素反応、分子内脱ハロゲン化水素反応、分子間脱水反応、分子内脱水反応等の諸反応によって、毒ガス等の有機ヘテロ化合物の炭素とヘテロ物質との結合を容易に分断することが可能である。水熱分解されたヘテロ物質は脱離基となって脱離し、アルカリ水溶液でイオン反応によって中和されて塩等になる。この反応は不可逆反応であるので完全分解が可能となり、従来の触媒作用による化学反応とは全く異なる新しい処理方法である。

【0006】〔臨界水熱反応の原理・作用〕

(1) 臨界状態での水の特性変化

水の臨界温度は374°、2C、臨界圧は218、3気圧であるが、臨界状態での水熱反応の特徴は、イオン反応速度の著しい増大、加水分解を生じやすいこと、溶解度の増大である。臨界点近傍では水の分子間の相互作用により水分子の運動エネルギーが著しく高くなると同時に、水の密度によって、誘電率、電離度、伝導率、粘性率、pHが大きく変化し、非常に特異な反応媒体となる。例えば飽和蒸気圧下では温度上昇と共に水分子の運動が激しくなり、臨界点近傍電場に対する配向が減少するために水の誘電率は低下する。臨界点以上での超臨界水は有機溶媒並の非極性溶媒となり、高粘性有機物をよく溶解するようになる。水の導電性は水の僅かな解離によって生じたH⁺とOH⁻とによって生じるが、この水の電離反応は吸熱反応(ΔH=51.48kJmol⁻¹)であるので、温度上昇と共に水は著しく電離(イオン解離)する。この結果水の導電性が著しく高まり、飽和蒸気圧下の純水では300°Cに極大となり、温度上昇とともに逆に減少する。水のイオン積

(〔H⁺〕〔OH⁻〕)も同じ傾向を示し、この結果pHも低下して300°Cで極大となり、計算上pH5程度の酸性状態になる。またこのイオン積は圧力によっても大きく変わり、圧力が増大すればイオン積も大きくなり、同時に誘電率も大きくなるので、加水分解反応やイオン反応の好媒体となる。一方高温低圧側ではイオン積は小さく誘電率も減少し、臨界点を越えた場合でのその値は2程度となり、イオン反応とは対極のラジカル反応の好媒体となる。またイオンの種類や溶媒の性質によってイオン反応側かラジカル反応側にシフトするので、これを制御することによりあらゆる反応の検討の可能性をもつ。

【0007】(2) 水熱反応の形態

臨界点近傍の温度領域では有機ハロゲン化合物、エステルのような極性をもつ物質も、反応初期には直接加水分解による置換反応するが、更に厳しい条件下では、分子間脱ハロゲン化水素反応、分子内脱ハロゲン化水素反応、分子間脱水反応、分子内脱水反応が不均質に生じて容易に分解される。これらの分解反応の結果、脱ハロゲン化反応によって酸が生じるために、アルカリ条件下で加速される。上記の6種の反応は比較的初期に生ずる反応であり、反応がより進行すれば多量体化が生じ、場合によっては炭素化を来する。臨界温度以上の超臨界状態では気体の性質が強くなり、反応は加水分解よりも脱水縮合反応が優先するようになる。PCBなどのアロマチックな有機塩素化合物でも、臨界点近傍での水熱作用によって実施例のクロロベンゼンと同様の反応過程を経て、食塩とC、H、Oから成る有機化合物になり、エーテル、或いはオレフィンが副生する。この水熱反応はハロゲン系物質に限らず有機硫黄、燐、窒素、等の有機系ヘテロ化合物で同様に求核置換反応が起こり、脱硫、脱燐等のヘテロ物質が脱離して分解され、C、H、Oから成る有機化合物と酸または塩とが生成する。

【0008】(3) 水熱反応のメカニズムと制御

上記のような臨界領域付近の水の作用による水熱反応プロセスと制御は次の通りとなる。

①温度の上昇とともに水が物質を取り込む(水和水)によって、その物質のエネルギー状態が低下し、物質の活性化が生じるが、この結果水分子の衝突と引抜き運動によって反応分子内の結合が弱められる。

②H⁺とOH⁻の増大によって電解質物質にはイオン反応が、非電解質物質(共有結合)には求核反応が起こる。

③更に水の誘電率の低下により水は非極性溶媒となり溶媒和効果が増大し、また水の粘性低下と高拡散性化によって物質移動速度が速まる。

④温度と圧力によって臨界状態を連続的に変化させ反応場の性質を変えることによって、反応生成物を系外に除去し、反応の促進と平衡の移動を制御することができ、またイオン反応やラジカル反応などの反応経路の選択を行なうことが可能となる。

5

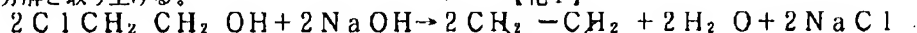
⑤触媒反応においては、触媒の被毒物質あるいはその前駆体を系外に除去できるので、触媒活性の長期安定が可能となる。

⑥温度・圧力の上昇によって水の性質が変化し、300℃近辺の亜臨界点近傍ではイオン積の増大によってイオン反応ないし求核置換反応が起こるので、温度と圧力を調整してこれを制御することが可能となる。

【0009】〔水熱による毒ガス処理法〕

1) 有機ハロゲン系毒ガスの分解法

毒ガスの殆どは塩素等のハロゲンが含まれている。ここでは可燃性の塩素系毒ガスの代表であるイペリットガスの水熱加水分解を取り上げる。



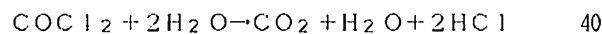
この反応は生成物としてアセトアルデヒド、エチレングリコール、ポリマーの3種類が出来、条件によって比率が変わる。最終的にはエチレンオキシドのような炭化水素系物質と塩と硫化ソーダになって無害化される。なお水熱反応の途中過程で硫黄系ガスが発生する場合は先ずないが、あった場合は塩素等のハロゲンを投入して硫酸塩のかたちで除去する。

2) 不凍イペリットガス (CH_2CHCl 、または $\text{CH}_2\text{CHClCH}_3$) の分解は、Sが無いだけでもっと容易に分解できる。

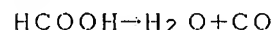
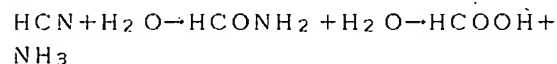
【0010】(2) シアン系毒ガスの分解法

シアン系毒ガスには、ホスゲン (COCl_2)、液体青酸 (HCN) がある。これらシアン化合物は常温で水溶液系で空気、酸素、または酸化剤の存在下で容易に分解するので、必ずしも水熱処理する必要はないが、水熱加水分解を行なうなら以下になる。

1) ホスゲン (COCl_2) はアルカリ水で容易に加水分解される。



2) 液体青酸 (HCN) はメタノール水溶液の加水分解によって、一酸化炭素、炭化水素、アンモニアに分解する。

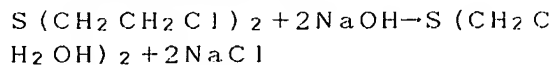


(3) ニトロ系毒ガスの分解法

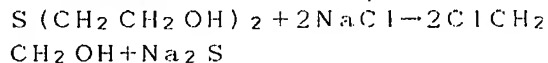
同様に常温で水溶液系で還元剤の存在下で容易に分解するので、シアン系よりは難しいが、必ずしも水熱処理する必要はない。

6

* 1) イペリットガス ($\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2$) はアルカリ水の水熱作用によって容易に溶解してチオジグリコールと塩とに加水分解し易い。



チオジグリコールと塩はエチレングリコールと硫化ソーダに置換される。



エチレングリコールは苛性ソーダの作用でエチレンオキシサイドに変わる。

【化1】

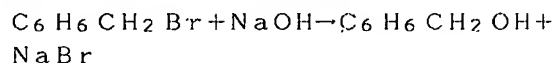
※ (4) 燐系毒ガスの分解法

空気或いは酸素とともにアルカリ水熱処理により容易に水酸化物をつくる。Ca共存系でアバタイト等の安定な化合物を形成することができる。

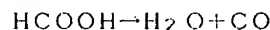
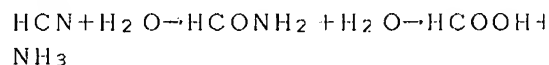
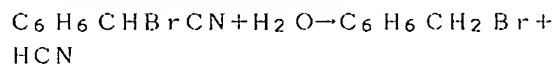
【0011】(5) 催涙性ガスの分解法

催涙剤として臭化ベンジル ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$ 71)、青臭化ベンジル ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CHBrCN}$ 195)、塩化アセトフェノン ($\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Cl}$ 155) がある。催涙性ガスの処理はベンゼン核をもった複雑な物質であるが、後述のクロルベンゼンの実験例で確認したように、水熱反応で処理できる。

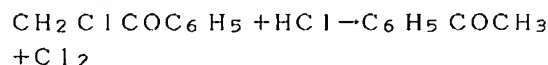
1) 臭化ベンジルは水あるいはアルカリ水で水熱加水分解してベンジルアルコールに変える。



2) 青臭化ベンジルも同様である。



3) 塩化アセトフェノンは水に不溶だがアルコール類にとけ、塩酸によって炭化水素と塩素に変わる。



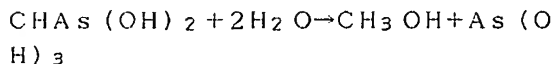
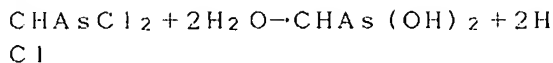
【0012】(6) 砒素系毒ガスの分解法

1) ルイサイト (CHAsCl_2)

毒性の強いルイサイトは水ないしアルカリ水で容易に水熱加水分解され、3価の亜砒酸 ($\text{As}(\text{OH})_3$)、5

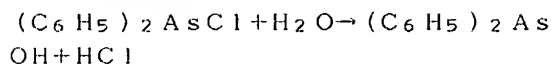
※50

価の砒酸 ($\text{AsO}(\text{OH})_3$) ないしそれらの塩ができる。

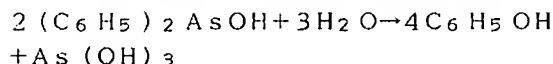


2) ジフェニルクロロアルシン ($(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsCl}$)

臨界条件下の水熱作用によって水 (ないしアルカリ水) で加水分解を起こす。

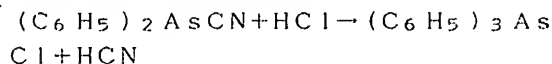


次にベンゼン環のCとAsとの結合部分が水に求核されてフェノールが出来、Asが脱離して亜砒酸となる。



3) ジフェニルシアノアルシン ($(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsCN}$)

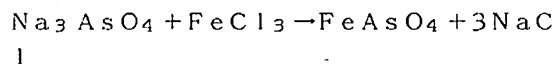
クシャミ性毒ガスであるが、ジフェニルクロロアルシンのクロルがシアンに置き変わったものである。これも臨界条件下の水熱作用によってアルカリ水ないしアルカリ塩で加水分解し、亜砒酸塩になる。



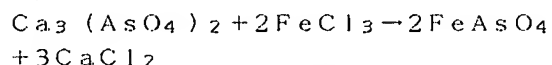
この結果、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{AsCl}$ は上記(6)-2)の通り、またHCNの分解は(2)シアン系毒ガスの分解法の通りとなる。

【0013】(7) 残存毒物質の水熱固定化

1) 特に毒ガスに砒素系物質が含まれている場合は、Na系のアルカリ水で溶解性の(亜)砒酸塩にし、硫化物ないしは砒化鉄等に置換して沈澱させて濃縮する。三酸化二砒素とアルカリと作用させてできたNa系の(亜)砒酸塩は共沈する傾向があるが、反応液の中から出来るだけ完全に酸化物として沈澱させて除去するために、例えば硫化物 (As_mS_n) するか、或いは塩化鉄水溶液を加えて不溶性の砒化鉄にするかして濃縮させる。



三酸化二砒素とアルカリと作用させてできたCa系の(亜)砒酸塩は共沈する傾向があるが、反応液の中から出来るだけ完全に酸化物として沈澱させて除去するために、例えば硫化物 (As_mS_n) するか、或いは塩化鉄水溶液を加えて不溶性の砒化鉄にするかして濃縮させる。



2) 上記の処理後もなお砒素系物質を含んだ希薄な残液は、キレート樹脂法乃至は電解法で完全に除去する。

3) 砒素等の毒性物質を含んだ不溶性残差と加溶性廃棄物を含んだ廃液は各種固定化法によって固定し、浸出を防

止する。固定化方法も、水熱熱間加圧成形法で廃棄物を難溶性の珪酸塩などのガラスの網目構造中に固定化するガラス固定化、廃棄物を安全な結晶構造中に固定化するセラミックス固定化か、或いは工法は単純だが浸透性に問題がある廃棄物をセメントに混練する固定化するセメント固定化法がある。水熱固定化の安全基準項目は、浸出性、機械強度、密度等があるが、有毒性物質の固定化で最も重要なのは浸出性である。有毒性物質の固定化の場合、原則一括固定化が、砒素系物質だけは群別固定化かの問題もある。固定物はガラス系、鉄系容器に厳重に密封し、場合によっては更にこれをガラス等でコーティングし、地下ないし海底深く埋設する。

【0014】(水熱処理工程)

(1) 毒ガス弾体、或いは金属ボンベ、ガラス、プラスチック等の容器を、オートクレイブ等の水熱反応装置に挿入して外気と遮断し、ウォータージェット器等によって水或いはアルカリ水を高圧高速度で噴射して弾体あるいは容器を穿孔・切断し、これによってガス弾炸薬の爆発力を消滅させると共に、内容物質を反応装置内部に放出し拡散を促す。

(2) 穿孔・切断作業終了後、使用したウォータージェット器をオートクレイブ等の反応装置から摘去し、水・アルカリ水・乃至は酸性水を注入し、臨界条件下で水熱作用によって毒ガス或いは有毒有害性物質を炭化水素系の有機化合物や中和塩等に置換し、無毒無害化する。

(3) 無毒無害化された反応生成物を減圧・冷却して物質毎に分留する。

(4) 更に必要があれば(3)から送られた反応液を精留工程で蒸気分留し回収する。

(5) オートクレイブ等の反応装置から弾体あるいは金属等の容器を除去し、これを洗浄して回収分別する。

(6) (3)、(4)の工程で分離回収した反応生成物のうち、ガス生成物は所定の検査後に無毒無害な炭化水素系ガスは(2)の水熱反応工程の燃料として送る。

(7) 反応液、及び洗浄液は、イオン交換器、キレート洗浄器によって中和塩やイオンを除去し、所定の検査後に無毒無害液は(2)の水熱反応工程に送って循環再使用する。

(8) (7)の工程で反応物質に砒素系物質が含まれている場合は、Na系のアルカリ水で溶解性の(亜)砒酸塩にし、硫化物ないしは砒化鉄等に置換して沈澱させて濃縮するか、或いはCa系のアルカリ水で砒酸カルシウムのような難溶性のカルシウム(亜)砒酸塩で共沈させて砒素系反応生成物を回収し、必要があればこれを硫化物ないしは砒化鉄等に置換して沈澱させて濃縮する。なお砒素系物質を含んだ希薄な残液は、キレート樹脂法乃至は電解法で完全に除去する。

(9) 砒素系物質等の有毒物質の溶出を防止するために、(7)、(8)の工程で処理した残差、残液から可能な限り水分を蒸発させて除去し、セメント法或いは水

熱法で固化（ホットプレス）し、固化物を鉄・ステンレス製容器に入れて厳重に密封し、廃棄鉱山等の地下に埋設するか或いは海底深くに投棄する。

【0015】〔実施例〕

（1）実験の方法

1）実験物質の選択

現状で毒ガス物質の入手や実験に伴う法的手続の困難性、実験者の生命の安全性、及び周辺に及ぼす影響等問題から、次の類似物質による実験を試みた。殆どの毒ガス物質が炭化水素に塩素等のハロゲンが付加しているので、脱塩素化を図れば殆ど全ての毒ガス物質の構造破壊が可能となる。この見地から有機ハロゲン化合物、エステルのような極性をもった物質で、化学的に安定なため物質C-Hを基幹構造とするPCB類似のクロルベンゼン（ C_6H_5Cl ）及び4-クロルビフェニル（4- ClC_6H_5 ）と、Hが無くてC-ハロゲンを基幹構造とするCFC-11（ CCl_3F ）、CFC-113（ $CClF_2CCl_2F$ ）等のフロン類を出発物質に選り、水熱加水分解による構造破壊の実験を行なった。また水熱固化実験は、各種金属酸化物を混合した模擬剤に固化母剤として、珪石、珪華の混合物及び若干のA1（OH）₃を加えて固化反応と反応固化体の物性実験を行なった。

2）使用機器

図1Aのように、バッチ式水熱反応装置は内容積17.3cm³の反応容器（高圧管型オートクレーブ）に出発物質と活性化水素源とした水或いは水酸化ナトリウム水溶液を直接オートクレーブに封じ、反応容器の高圧バルブを介してガスを出入させ、攪拌しながら図1Bのインダクションヒーターによって急速加熱させて高温高圧反応を行った。図2のように、連続水熱反応装置はチューブリアクター式連続オートクレーブで、原料タンク部、送液部、予備加熱を兼ねた熱交換部、反応領域部、冷却部、定圧バルブ部から構成され、全操作はコンピューターで制御される。同装置のシステムの仕様は、最大温度：400℃、最大圧力：30MPa、送液量：300l/h、パイプ内径：5mm、外径：10mmで、全体としてSUS316を使用したものである。図3のように、水熱固化（熱間加圧成形）装置は内径1.4cmの成形用型枠をオートクレーブ内に設置し、油圧ジャッキによりピストンで挿入物をオートクレーブ内に押し込み圧搾圧力を保持したまま誘導加熱炉により温度を上げて水熱固化を行う。

3）実験法・測定法

上記の実験過程で、各条件下での充填率（出発物質と水に対する容積比）、温度、アルカリ濃度、反応時間などの反応と生成物に与える影響を調べた。生成物は各反応後の化学種を、気体、有機層、水層に分離し、それぞれをガスクロマトグラフィー或いは液体クロマトグラフィーによって同定し、定性、定量分析した。生成物の収率

は、ガスクロマトグラフィーのピーク面積により、検量線を作製して求めた。いくつかのサンプルについて、反応後の水層（エーテル抽出前）の測定を行い、生成物の構造を推定した。

【0016】〔C-Hを基幹構造とする有機化合物の水熱分解実験〕

（1）実験内容

クロルベンゼン或いは4-クロルビフェニルを出発物質として反応時間、反応温度、アルカリ濃度等を変える実験条件のもとで、水熱反応により加水分解し残存するクロルベンゼン或いは4-クロルビフェニルと脱塩素化率を調べた。容器は図1に示したバッチ式オートクレーブを利用し、溶媒は大体5M-NaOH程度の水溶液に、或いはこれにメタノールを共存させ、クロルベンゼン或いは4-クロルビフェニルの分散化、脱塩素化率ならびに還元反応による反応の加速化を調べた。

（2）実験方法

5～15cm³のNaOH水溶液を溶媒としクロルベンゼン、4-クロルビフェニルは0.2gを反応容器に挿入し、容器に対する溶媒と反応物質との充填率を30～50%程とし、図1Bに示した誘導加熱炉を使って60℃/分の昇温速度で設定温度にし、攪拌しながら所定時間加熱を行なった。反応後、オートクレーブを取り出し、送風機で室温まで冷却し、内容物をイオン交換水とヘキサン或いはエーテルで交互に洗浄し、水溶成分とそれぞれの有機可溶性成分に分離抽出した。水溶液のハロゲンはイオンクロマトグラフィー（横河-IC100）、有機相中の未分解フロンはガスクロマトグラフィー（日立-GC-3000）で、その他の成分はガスクロマトグラフィー（日本電子-JMX-1500GC）で分析を行なった。

（3）実験結果

1）反応の温度依存性

図4はクロルベンゼンの、図5は4-クロルビフェニルの、それぞれ温度別、時間別の脱塩素化率を表す。この2図からクロルベンゼン、4-クロルビフェニルの脱塩素化率は高温になるほど進み、反応の温度依存性が分かる。温度と反応時間の関係は、350℃以上であれば最初の10分で60%以上の急速な分解を示している。

2）図6は4-クロルビフェニルのNaOHの濃度を変えて脱塩素化率を図ったものである。どの温度状況下でもアルカリ濃度が5モル/lまでは濃くなるほど脱塩素化率の増加が見られるが、5モル/lを越すと脱塩素化率は逆に低下した。この理由の1つは、高アルカリ濃度によって水の実質活動化が減少することが考えられる。また他の理由としては次に述べる充填率の問題、即ちアルカリ濃度の増大に伴い圧力の著しい減少が起こり、この結果脱塩素化率が低下するものであることが推定される。

3) 充填率と脱塩素化率

前述の充填率と脱塩素化率の関係は、ここで使用する反応容器は温度一定の場合反応条件は外部から任意に変化させることが出来ないで、内部圧力は内部試料自身によって発生する。本実験での反応容器に対する試料の充填率(密度)は一定にしているので、アルカリ濃度が変化すれば、蒸気圧、膨張圧縮係数が変化し、圧力が変化する。一方充填率(密度)を大きくすれば圧力が高められ、相対的に高温状態で液相雰囲気化し、これによってイオン反応をして加水分解反応促進して脱塩素化反応率が增加する。充填率が臨界容積よりも小さい場合は、臨界温度よりも低い温度で全体が気体となり、臨界温度より高温では、気体の膨張を定容積で抑える力が圧力となる。逆に充填率が臨界容積よりも大きい場合は、臨界温度よりも低い温度で全体が液体となり、より高温では液体の膨張を定容積で抑える力が圧力となり、温度増加に伴う圧力増加曲線は著しく急勾配となる。気液共存状態では圧力は液体の蒸気圧となり溶液の濃度が一定であれば温度によって一定の数値になる。したがって温度を固定すれば充填率によって反応雰囲気は気相的か液相的に性質を変えることができる。また気相雰囲気ではイオン反応が抑制され脱水反応の方に傾くが、液相雰囲気ではイオン反応が加速され加水分解反応が強まる。

6) 温度条件と反応生成物

クロルベンゼン単体の水熱加水分解の場合は、フェノール、フェニルエーテル、ビフェニル-2-オール、ビフェニル-4-オールの4物質が生成される。内フェノール、フェニルエーテルの2つの物質が多く生成されたが、高アルカリ状況下ではフェノールの収率が高く、逆にフェニルエーテルの収率は低い。4-クロルビフェニルの水熱加水分解の場合は、ビフェニル-4-オールと4-フェノキシビフェニルを主とする反応生成物が生ずる。図7のように、4-クロルビフェニルの場合は温度変化による収率変化を250°Cから直接加水分解による反応が始まり、300°Cから開裂反応と開裂生成物による縮合により4-フェノキシビフェニルが生じ350°Cで極大点をもつ。この極大点は350°C以上ではベンゼン環あるいはビフェニル環の縮合が進んでいくためであるが、これは400°C以上になると水にも有機溶媒にも不溶のピッチあるいはタール状の高分子化合物が生じ始めることから、350°C以上から逐次重合が生じ始めるという考えに符号している。図8のように、4-クロルビフェニルの温度上昇に伴う水熱反応過程を物質変化としてとらえる(なお当初の材料に2%程度の2-クロルビフェニルが含有)。ビフェニルは温度条件によって水熱生成物質が非常に変わり、300°Cからビフェニル-4-オールの生成が始まり、温度上昇と共に次第に増大して最終的に400°Cでは殆どビフェニル-4-オールとなり、最終段階では出発物質である4-クロルビフェニルと、中間生成物である2-

フェノキシビフェニルが減少し、完全に脱塩素化がなされていくことが分かる。

7) 4-クロルビフェニルの反応過程と生成物

図7、図8からの結果から我々は、図9のように出発物質4-クロルビフェニルのC-C結合は第1段階で水熱加水分解作用によってビフェニル-4-オール(図9の1)とクロルベンゼン(図9の11)とに開裂し、更にこのフェノール系の存在のもとにクロルベンゼンが水熱作用によって塩素が脱離して開裂反応と開裂生成物による縮合により4-フェノキシビフェニルが生ずる形に展開するものと考えた。反応生成物である4-フェノキシビフェニル、2-フェノキシビフェニル、ビフェニル-2-オールの各物質は、ビフェニル基とフェニル基の縮合生成物であり、出発物質と中間反応生成物との分子間脱塩化水素反応による縮合反応によってなされたと考ええる。

【0017】〔C-ハロゲンを基幹構造とする有機化合物の水熱分解実験〕

(1) 実験内容

ダイキン社製のCFC-11(CCl₃F)と、炭素鎖の数を異にするCFC-113(CClF₂CCl₂F)を出発物質として、反応時間、反応温度、アルカリ濃度等を変える実験条件のもとで、水熱反応により加水分解し残存フロンと脱塩素化率を調べた。実験容器は図1に示した内容積17.3cm³のバッチ式オートクレーブを利用し、溶媒は4M-NaOH水溶液あるいはこれにメタノールを共存させ、フロンの分散化ならびに還元反応による反応の加速化を調べた。

(2) 実験内容方法

5~15cm³の溶媒とCFC-11は0.581g、CFC-113は0.52gのフロンを反応容器に挿入し、誘導加熱炉を使って40°C/分の昇温速度で設定温度にし、攪拌しながら所定時間加熱を行なった。反応後、オートクレーブを取り出し、送風機で室温まで冷却し、内容物をイオン交換水とヘキサン或いはエーテルで交互に洗浄し、水溶成分とそれぞれの有機可溶性成分に分離抽出した。水溶液のハロゲンはイオンクロマトグラフィー(横河-IC100)、有機相中の未分解フロンはガスクロマトグラフィー(日立-GC-3000)で、その他の成分はガスクロマトグラフィー(日本電子-JMX-1500GC)で分析を行なった。

(3) 実験結果

1) 図10は4M-NaOH水溶液のみの反応として使用したCFC-11の残存率と脱ハロゲン率である。反応の温度依存性は、200~300°CでCFC-11のハロゲン脱離が著しく増加した。塩素とフッ素の脱離分解挙動はほぼ類似の形をしており、脱離分解は残存フロンの減少とほぼ対応しており、50%脱離分解ではほぼ50%の未分解フロンが残存している。このことから反応は安定的な中間生成物が存在しないことを示唆して

13

いる。即ちハロゲンの一部が脱離して一部が残存するような化合物は存在せず、一気にC-ハロゲン構造が分解しイオン化する事が推定される。

2) 350°C以上の高温では、タール或いはビッチ状のものにハロゲンが再結合したものの生成がみられるが、これは水溶液へのハロゲン量の減少は反応の系が溶液から気相への性質に移行し、加水分解から脱水縮合に移行した結果と考えられ、このことから超臨界領域ではよい結果が生まれないと考える。

3) 図11は、気相と液相での分解の差異を明確にさせるために、オートクレーブ内部での気-液両相の容積比を変えて、具体的には容器に対する試料溶液の充填比を変化させて、分解率に与える影響を調べた結果である。CFC-11の分解は水溶液の充填率が高いほど進むことから、水溶液中での加水分解が支配的であることが分かった。溶液の充填率が高いことは気相が少ないことを意味しており、これは揮発性のフロン中の存在量の減少を意味しているので、フロンの液相への溶解量を増加させれば、分解は更に進むことになる。

4) 図12は、メタノール性アルカリ水溶液を溶媒としたCFC-11の分解の場合だが、図12のようにアルカリ単味溶液でのCFC-11の分解場合に比較して、100°C以上も分解温度が低下することが分かる。更に反応生成物の中に蟻酸ナトリウムが検出したが、これはメタノールが酸化されて生成したものであり、この結果メタノールはフロンのアルカリ水への溶解促進だけでなく、フロンと酸化-還元反応して脱塩化水素反応を起こしてハロゲンの脱離を促進する効果があることが分かる。なお前述のクロルベンゼンの脱塩素化反応の場合も、フェノールの存在によってクロルベンゼン単味の脱塩素化反応に比べて遊離塩素量が350°Cで10倍の程度の差があり、フェノールの添加効果が著しいことも確かめられた。

5) 図13は、メタノール性アルカリ水溶液を溶媒としたCFC-113の水熱分解を調べてものだが、CFC-11と全く同様な結果をえた。このことから炭素鎖の数には影響されず、炭素骨格構造が飽和脂肪族か、芳香族か、或いは隣接位置に水素が存在するかどうかの影響が大きいことを示している。また隣接位置に水素が存在しない場合は、溶媒中に分子間での酸化還元を起こさせるアルコール等の添加によって反応が加速させることが出来た。

【0018】〔ダイオキシン類とABSの水熱分解実験〕

(1) ダイオキシン類の水熱分解実験

1) 実験内容

焼却灰の中に含まれているダイオキシン類(PCDD

14

S, PCDFS)を出発物質として、灰のままスラリー状態で小型オートクレーブに挿入し、表1のような濃度と条件で、水熱反応により分解した。

2) 実験結果

表2の通りの結果を得た。即ち、

(条件1) : 1モルNaOH溶液-10%メタノール溶液で水熱反応、300°Cで10分反応。スラリー濃度は10%の条件では、100%の分解率を得た。

(条件2) : 蒸留水のみで水熱反応、300°Cで10分反応。スラリー濃度は10%では、88.2%の分解率を得た。

(条件3) : 1モルNaOH溶液-10%メタノール溶液で水熱反応、100°Cで10分反応。スラリー濃度は10%では、34.1%という低い分解率であった。故に温度条件が重要なファクターであることが分かった。

(2) ABSの水熱分解実験

1) 実験内容

アルキル基、ベンゼン、スルホン酸基の3つで構成されたABSは難分解物質であり、水との親和力が強いために上水・下水に混入し、分離が困難である。各基の間の切断のために特にスルホン酸基と安定な塩をつくるCa等の金属イオンで、SO₃-をひき抜き、ベンゼンスルホン酸基間の加水分解の加速ができるかを実験した。

2) 実験結果

図14はアルカリ溶液での水熱分解は350°Cでも30%程度の分解率に過ぎない。アルカリの種類に大きな差がなく、結論としてアルカリ雰囲気では不適当である。図15は酸を使った分解であるが、硝酸では効果が無いが、塩酸は250°C以上で、硫酸では300°C以上では90%以上の分解率を示し、酸性雰囲気での分解が良いことが分かった。図16は塩酸濃度の分解率に及ぼす効果であるが、濃度が濃いほうがよく、0.5mol/lの塩酸で、350°C以上では100%以上の分解率を示している。分解生成物は水・油の2層に分離しもはや界面活性性を示さない。水層からは僅かな亜硫酸イオンが検出された。また油層成分のIRスペクトル測定を行なったが、反応前にあった側鎖をもつ炭素による吸収ピークの消失が見られた。高温高压の塩酸による最も分解に適している理由は、バルキーなアルキル基の間をくぐってプロトンのみが攻撃を受けやすいことによると考える。即ち、この反応は酸触媒による一種の加水分解反応と考えられ、この推論はアルコールの生成によって裏付けられる。

【0019】

【表1】

飛灰中のPCDDsとPCDFsの濃度

単位: ng/g (乾重当り)

	出発物質 (粉末)	1N-NaOH 10%メタノール 300 ° C, 10 分	水 300 ° C, 10 分	1N-NaOH 10%メタノール 300 ° C, 10 分
PCDDs	0.84	0.00	0.23	0.66
TCDDs	0.04	0.00	0.13	0.04
PCDFs	1.45	0.00	0.04	0.81
TCDFs	0.02	0.00	0.01	0.02

International 毒性等価換算値 (実測値×換算係数)

【0020】

20【表2】

飛灰 International 2378-T, CDD

毒性等価換算値(実測値×換算係数)

単位: ng/g (乾重当り)

	ごみ焼却飛灰	条件1	条件2	条件3	換算係数
2378-T,CDD	0.04	0	0.13	0.06	1
12378-P,CDD	0.23	0	0.08	0.15	0.5
123478-H,CDD	0.08	0	0.00	0.07	0.1
123478-II,CDD	0.16	0	0.01	0.14	0.1
123789-II,CDD	0.13	0	0.01	0.11	0.1
1234678-H,CDD	0.15	0.00	0.00	0.10	0.01
0,CDD	0.05	0.00	0.00	0.03	0.001
2378-T,CDF	0.02	0	0.01	0.02	0.1
12378-P,CDF	0.04	0	0.00	0.02	0.05
23478-P,CDF	0.50	0	0.03	0.28	0.5
123478-H,CDF	0.16	0	0.00	0.10	0.1
123678-II,CDF	0.20	0	0.00	0.12	0.1
123789-II,CDF	0.07	0	0	0.04	0.1
234678-II,CDF	0.34	0.00	0.00	0.19	0.1
1234678-H,CDF	0.10	0.00	0.00	0.07	0.01
1234789-II,CDF	0.01	0	0.00	0.01	0.01
0,CDF	0.01	0.00	0.00	0.00	0.001
TOTAL	2729	6100	6721	1757	
分解率(%)	—	800	8822	3771	

【0021】〔連続方式による水熱処理実験〕

(1) 実験目的

これまでの水熱反応実験はオートクレーブを使ったバッチ式の反応であったが、大量処理を行うには反応速度を高めて連続処理が必要である。そこで図2のチューブリアクター方式連続水熱処理装置で連続実験を行った。

(2) 実験方法

送液量は反応温度、反応時間と相関しており、反応温度および時間を固定して液量を増やすには、パイプ反応部のパイプの長さを長くすればよい。反応条件はメタノールと4M-NaOH水溶液の等量混合液に5%のCFC*50

40*-113を溶解したもので、3l/minの流速で順次温度を上げながら連続水熱処理を行った。

(3) 実験結果

図17のように、CFC-113の脱ハロゲン率は180°Cあたりから急速に反応が進行し、215°Cではほぼ100%分解し、それ以上の温度で100%分解が維持される結果をえた。バッチ式では同一条件での100%分解はほぼ300°Cなので、より低温側で完全に分解することが分かった。

【0022】〔水熱固化実験〕

(1) 実験目的

水熱反応の結果生じた反応生成物に砒素化合物や重金属類が含まれている場合は、浸出、破損による2次汚染を防止するために、これを固化して一定の箇所に保管する必要がある。毒ガス類の場合はセメント固化で十分であると考え、特にここでは念を入れ、珪石を主とした固化母剤に多種多様な金属酸化物を含んだ模擬剤を加えて水熱固化し、固化物の浸出性、機械強度、密度等について調査した。

(2) 実験方法

1) 固化実験

固化母剤として、珪石（低温型石英、 SiO_2 含有量99.5wt%）を200メッシュ以下に粉砕し、珪華の混合物で珪石含有率は70.0wt%、及び若干の $\text{Al}(\text{OH})_3$ に、模擬剤を加え全重量20g使用した。これに NaOH 水溶液（0～15N）を2.5 cm^3 加え練り合わせた。これらを油圧ジャッキで図3のオートクレーブ内に押し込み、16～66MPaの圧搾圧力を加えた後、誘導加熱炉を使って目的温度（50～350°C）まで毎分30°Cでオートクレーブを昇温し、温度圧力を一定時間（0～6時間）保持した後、送風機により室温まで冷却した。

2) 固化物の強度試験

直径1.4cmの円柱状固化体をダイヤモンドカッターで高さ1.6cmに切り出し、110°Cで乾燥した後重量を測定し、見掛けの体積から密度を算出した。続いて万能試験機（島津RHE-100）により、クロスヘッドの送り速度を毎分0.02cmとし、円柱状試料の底面に垂直な方向に1軸圧縮して室温での圧縮強度を測定した。固化体表面を研磨し、光学顕微鏡（日本光学OPTOPHOTO）或いは走査型顕微鏡（日立S-530）で観察した。固化体中の結晶化体の比表面積の測定は、窒素ガスを吸着ガスに用いたBET法によった。またニクロム線抵抗加熱炉により固化体を6時間加熱し、固化体の重量減少量を測定した。次に静的浸出試験は、水熱条件下での試験と低温でのMCC-1法（放射性廃棄物固化体に使用される試験法）とを用いた。

3) 固化物の浸出試験方法

水熱条件下での浸出試験は、チタンで内張りされた密閉式オートクレーブに5mm角立方体にカットされた浸出試験試料とし、試料の幾何学的表面積と浸出液量の比が0.1 cm^{-1} になるように蒸留水15 cm^3 を浸出液として用いた。水熱条件下で固化体の初期の浸出速度が非常に大きいので、浸出試験期間は24時間とした。前述のMCC-1法を使った試験は、8.7mm角立方体にカットされた浸出試験試料とし、テフロン容器中で温度が40°C或いは90°Cの蒸留水40 cm^3 を浸出液として用い、3日、7日、14日、28日間の浸出試験を行った。浸出液試料の幾何学的表面積と浸出液量の比は0.1 cm^{-1} である。動的浸出試験は、硬質ガラス製ソックスレー型浸出試験装置を使い、試料は直径

1.4cm、高さ0.8cmに円柱状固化体を切り出し、97°Cの蒸留水を用いて29日間行った。浸出試験による重量減少量が少ない固化体を製作する条件としては、廃棄物量が約20wt%、 NaOH 水溶液濃度は10N、反応温度350°C、圧搾圧力66MPa、反応時間は6時間であった。固化条件の固化体物性に及ぼす影響は次の通りであった。

(3) 実験結果

浸出試験による重量減少量が少ない固化体を製作する条件としては、廃棄物量が約20wt%、 NaOH 水溶液濃度は10N、反応温度350°C、圧搾圧力66MPa、反応時間は6時間であった。固化条件の固化体物性に及ぼす影響は次の通りであった。

1) NaOH 濃度の影響

図18のように、浸出試験による重量減少量は、 NaOH 濃度の増加に伴って放物線的に増加した。固化体の圧縮強度は、 NaOH 濃度が10Nまで増加するのに伴い上昇し、12N以上では逆に減少した。この現象は母材として珪石粉末を用いて水熱固化する他の実験一般にみられるが、固化体研磨面の顕微鏡観察では NaOH 濃度が10Nまで増加すると、珪石粒子は互いに接近し不規則形の粒子が生じて緻密化が進行していることが分かる。10N以上では珪石粒子間で反応生成物と考えられる反射性をもつ物質が増加している。濃度が15N以上では不規則形粒子が丸みを帯びて来おり、アルカリ水溶液への溶解が進んでいることを示している。故に12N以上での強度減少の原因は、アルカリ水溶液への溶解進行により複雑な不規則形の粒子による緻密化が崩れてきた為であると考えられる。

2) 反応温度の影響

図19は反応温度の固化体の物性に及ぼす影響を示したものである。温度が50°Cでは硬化反応が起こらず、100°Cでは180MPaの圧縮強度をもつ固化体が得られた。150°Cでは固化体の強度が減少したが、150°Cから350°Cと温度が上昇するにつれて圧縮強度が連続的に増加した。150°Cでは固化体の強度が減少し浸出量が増加した原因は、この温度では固化体の粒子間の結合物質が十分な強度をもたず、水に溶解しやすいためであり、温度が上昇するにつれて固化体の粒子間の結合物質が十分な強度がえられるものと考えられる。密度は温度が上昇する比例して連続的に増加した。浸出試験による重量減少量は、反応温度による圧縮強度の変化と逆の傾向が認められ、強度の高い固化体は重量減少量が少ないという結果が得られた。

3) 圧搾圧力の影響

図20の通り、圧搾圧力が増加するに従い圧縮強度と密度は共に連続的に増加し、浸出試験による重量減少量は連続的に減少した。これは圧搾圧力が出発原料中の接合を促し、固化体の緻密化を促進したものと考えられる。

4) 反応時間の影響

21

図21の通り、30分以上では、圧縮強度、密度共に僅かしか上昇しておらず、硬化反応は反応時間が約1時間程度までで終了しているものと考ええる。一方、浸出試験による重量減少量は、反応時間が6時間まで連続的に減少した。この反応によりNa、Siを多量に含む水ガラス類似の物質が、水熱条件下で難溶性で安定な結晶性珪酸塩やアルミノ珪酸塩へと変化するものと考ええる。

5) 廃棄物含有量の影響

固化母剤に対して廃棄物含有量が増加すると密度は連続的に増加した。これは固化母剤に対して廃棄物含有量の比重が高いので緻密化するものと考ええる。圧縮強度は廃棄物量の20wt%で極大をもち、それ以上の廃棄物量では減少した。しかし廃棄物量が70wt%でも圧縮強度は180MPaであり、高強度の固化体が出来た。浸出試験による重量減少量は廃棄物量が30wt%まではさほど変化しないが、50wt%を超えると増加した。

【0023】〔発明の効果〕

(1) 水熱反応によって毒ガス類を含めた有機ヘテロ物質の大量分解が可能である。

(2) 難分解物質でないかぎり水熱反応工程は水ないしアルカリ水だけで、特に触媒を使わなくとも毒ガス類の分解が可能である。

(3) 回収した炭化水素系ガス類は燃料とし、反応液は繰り返し循環使用できる。

(4) 全体が閉鎖体系内で処理できるので、2次公害の恐れがない。

(5) 水熱反応条件は、亜臨界から臨界点近傍と相対的に低圧、低温であり、エネルギー経済面で有利である。

(6) 水熱反応工程の制御はほとんど温度とpHだけで制御が可能であり、設備面で簡略であり、現場操作が容易である。

(7) 容器、装置の腐食については、アルカリ雰囲気と臨界点以下の温度条件で操業するので、一般的に鉄製で対応が可能である。

(8) ガス弾体の解体はアルカリジェット水で穿孔切断するので爆発を防止する。

(9) 砒素系物質や重金属類等の毒性物質は反応系から分離後、セメント化、或いは水熱固化反応によって固定化し、特定箇所保管するので、浸出等の2次公害の恐れは無い。

【図面の簡単な説明】

【図1】小型オートクレーブ装置(図1A)

バッチ式で内容積17.3cm³の反応容器(高压管型オートクレーブ)に出発物質と活性化水素源とした水或いは水酸化ナトリウム水溶液を直接オートクレーブに封じ、反応容器の高压バルブを介してガスを出入させ、攪拌しながらインダクションヒーター(図1B)によって急速加熱させて高温高压反応を行う。

【図2】連続水熱オートクレーブ装置

チューブリアクター方式で、原料タンク部、送液部、予

22

備加熱を兼ねた熱交換部、反応領域部、冷却部、定圧バルブ部から構成され、全操作はコンピューターで制御される。同装置のシステムの仕様は、最大温度:400°C、最大圧力:30MPa、送液量:300l/h、パイプ内径:5mm、外径:10mmで、全体としてSU S316を使用したものである。

【図3】水熱熱間加圧成形装置(バッチ式)

対象物質と固化母剤とを磁性乳鉢で混合し、これを内径1.4cmの成形用型枠に詰めてオートクレーブに設置し、油圧ジャッキによりピストンでオートクレーブ内に押し込み、圧搾圧力を保持したまま封じ、オートクレーブを誘導加熱炉により温度を上げて水熱固化を行う。

【図4】クロルベンゼンの温度別反応時間別脱塩素化率図

クロルベンゼン2ml、5M-NaOH; ml、密度:0.28

【図5】4-クロルビフェニールの温度別反応時間別脱塩素化率図

4-クロルビフェニール0.2g、5M-NaOH; ml、密度:0.5

【図6】アルカリ濃度と4-クロルビフェニールの脱塩素化率図

4-クロルビフェニール0.2g、密度:0.5

【図7】4-クロルビフェニール分解温度と反応生成物図

4-クロルビフェニール2ml、5M-NaOH 6ml、密度0.28

【図8】4-クロルビフェニール分解の経時変化図

4-クロルビフェニール0.2g、5M-NaOH 5ml、反応時間3分

【図9】4-クロルビフェニール分解過程と反応生成物図、

【図10】NaOH性溶液を使用した場合のCFC-11の水熱分解図

脱塩素率およびCFC-11残存率と温度、CFC-11、5w%、4M-NaOH、10cm³、反応時間30分、充填率58%

【図11】NaOH性溶液を使用した場合のCFC-11の水熱分解図

各種充填率(28%、58%、87%)比較、CFC-11; 5%、4M-NaOHの等量、混合溶液10cm³、反応時間30分

【図12】メタノール性NaOH性溶液を使用した場合のCFC-11の水熱分解図CFC-11; 5%、メタノール、4M-NaOHの等量、混合溶液10cm³、反応時間30分

【図13】メタノール性NaOH性溶液を使用した場合のCFC-113の水熱分解図CFC-113; 5w%、4M-NaOH10cm³、反応時間30分

【図14】各種アルカリによるABSの分解率図

ABS濃度0.1ml/l、反応時間5分

【図15】各種酸によるABSの分解率図

ABS濃度0.1N (0.05~0.1ml/l)、反応時間5分

【図16】塩酸濃度変化によるABSの分解率図

ABS濃度1ml (35g/l)、塩酸1ml、反応時間5分

【図17】チューブリアクター方式連続水熱処理装置によるCFC-113の脱塩素率図、CFC-113: 5w%、4M-NaOH10cm³、流量2l/分

【図18】NaOH濃度の固化体物性に及ぼす影響図
廃棄物21.8wt%、AL(OH)₃10wt%、固化母剤68.2wt%、上段: 圧縮強度、中段: 密度、下段: 浸出減量

【図19】反応温度の固化体物性に及ぼす影響図

廃棄物21.8wt%、AL(OH)₃10wt%、固化母剤68.2wt%、上段: 圧縮強度、中段: 密度、下段: 浸出減量

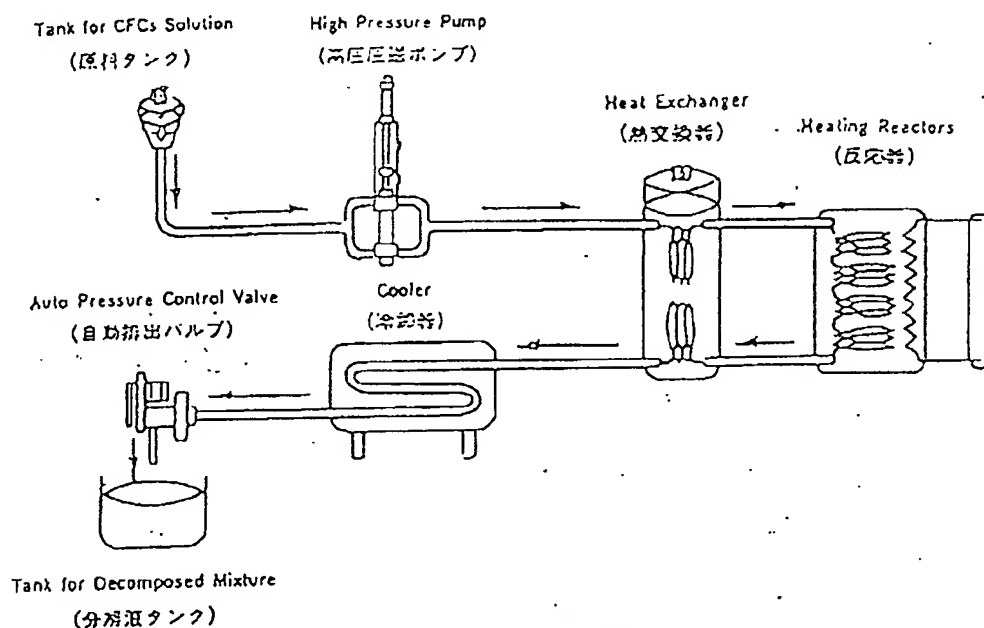
【図20】圧縮圧力の固化体物性に及ぼす影響図

廃棄物21.8wt%、AL(OH)₃10wt%、固化母剤68.2wt%、上段: 圧縮強度、中段: 密度、下段: 浸出減量

【図21】反応時間の固化体物性に及ぼす影響図

廃棄物21.8wt%、AL(OH)₃10wt%、固化母剤68.2wt%、上段: 圧縮強度、中段: 密度、下段: 浸出減量

【図2】



チューブリアクター方式連続水熱処理システム

【図1】

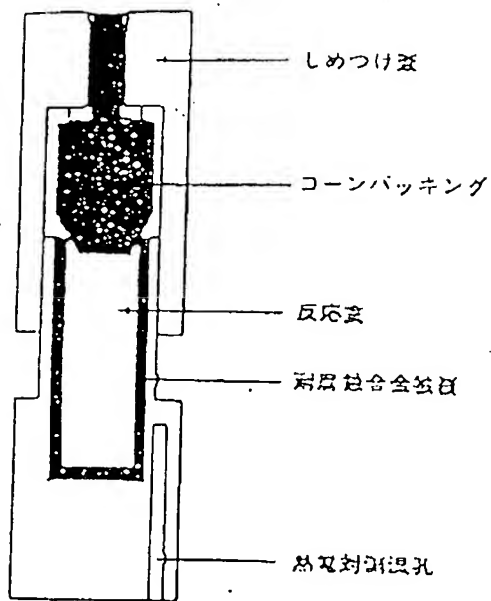


図1A 小型オートクレーブ

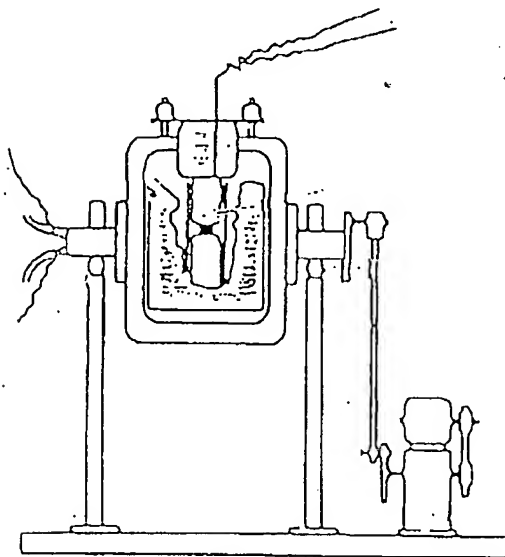
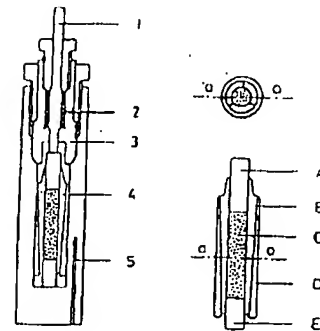


図1B 振とう式誘導加熱炉

【図3】



本装置は反応液の加熱装置

上図は図1の断面を示す。内筒の内径は1.4cmである。
(1)オートクレーブ (反応液がハステロイCにより内筒に封入されている)

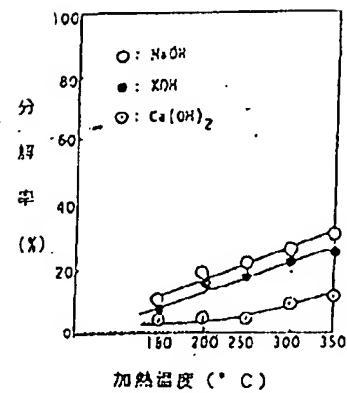
1. ピストン 2. グランドパッキング 3. コーン
4. 反応用熱電対 5. 加熱用熱電対孔

(6)反応用熱電対 (ハステロイC製)

A: E. ピストン B. 内筒 (3に分解される)

C. 反応 D. 外筒

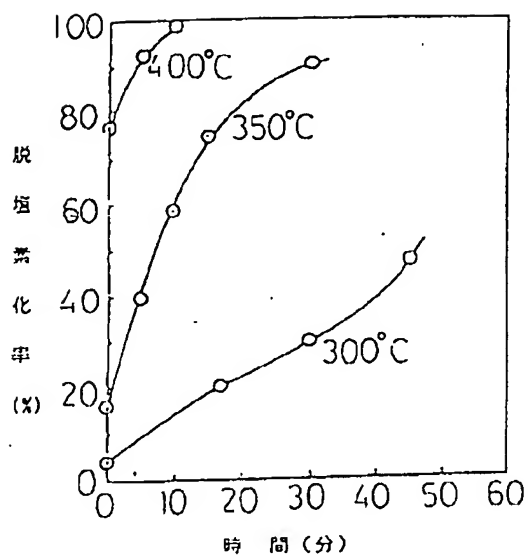
【図1.4】



各種THAによるABSの分解率

濃度0.1ml/l, 反応時間5分

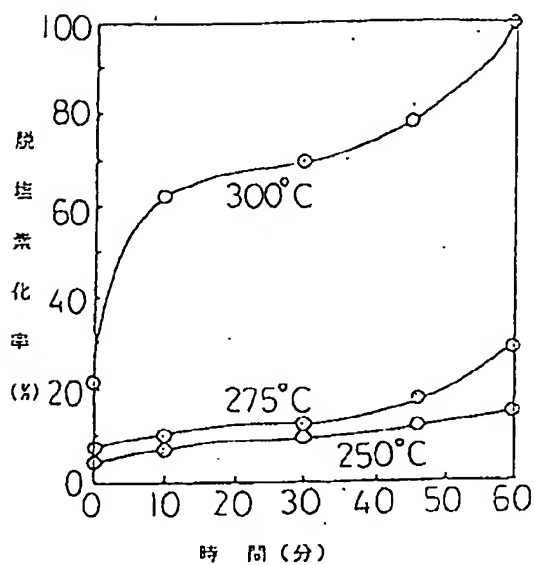
【図4】



ビフェニルの脱塩素化率

ビフェニル 2ml, 5M-NaOH 6ml, 密度 0.28

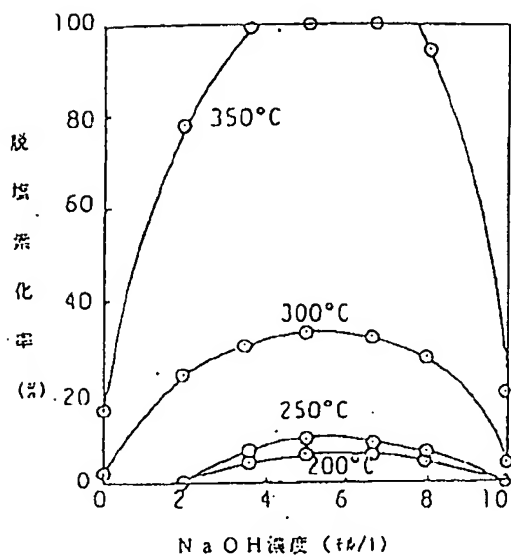
【図5】



4-クロロビフェニルの脱塩素化率

4-クロロビフェニル 0.2g, 5M-NaOH 5ml, 密度 0.5

【図6】

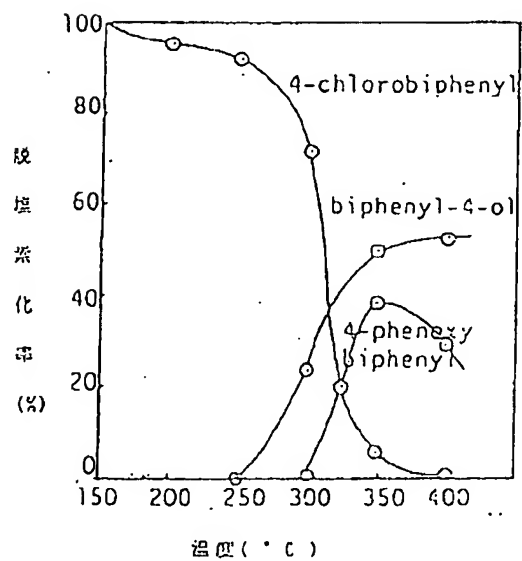


アルカリ濃度と 4-クロロビフェニル

の脱塩素化率との関係

4-クロロビフェニル 0.2g, 5M-NaOH 5ml, 密度 0.5

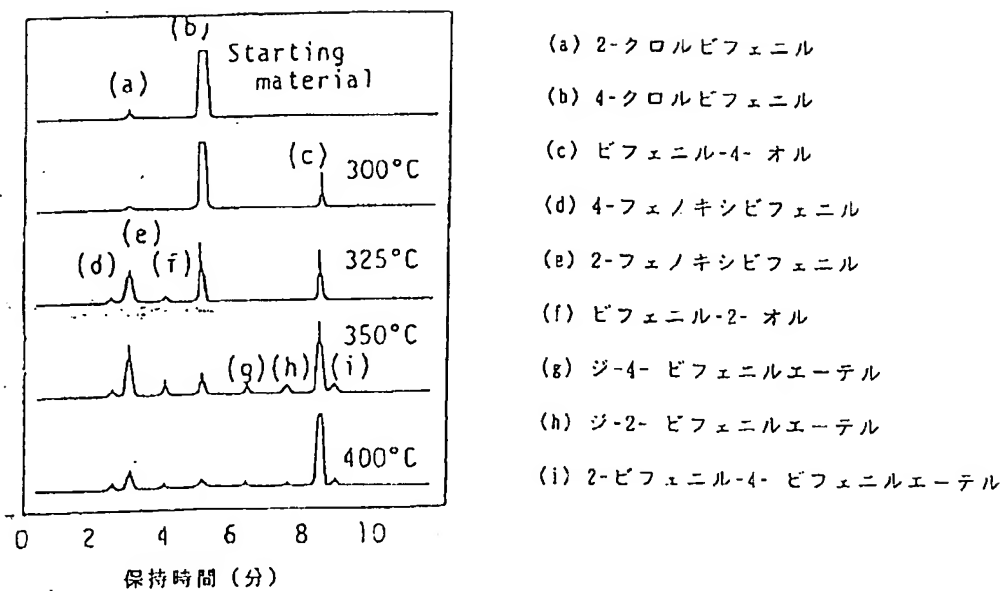
【図7】



4-クロロビフェニル 分解温度と反応生成物

4-クロロビフェニル 0.2g, 5M-NaOH 5ml, 密度 0.5

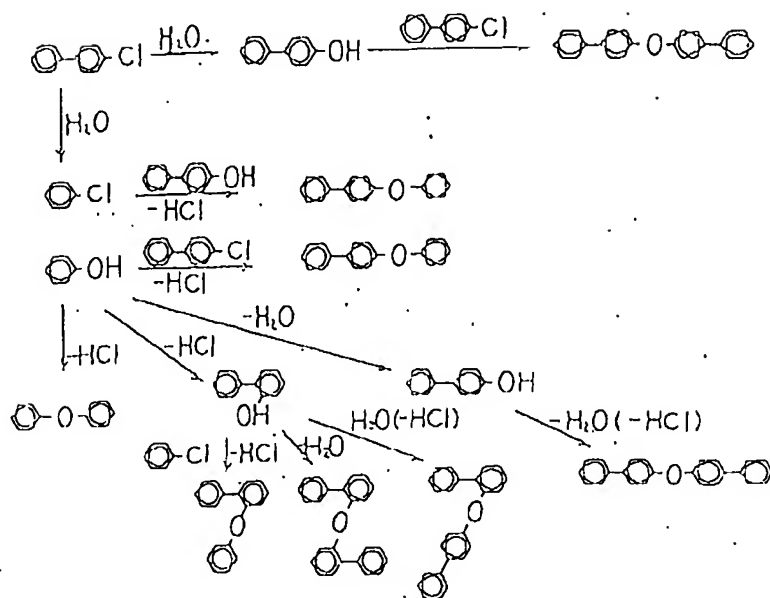
【図8】



4-クロルビフェニル 分解の経時変化

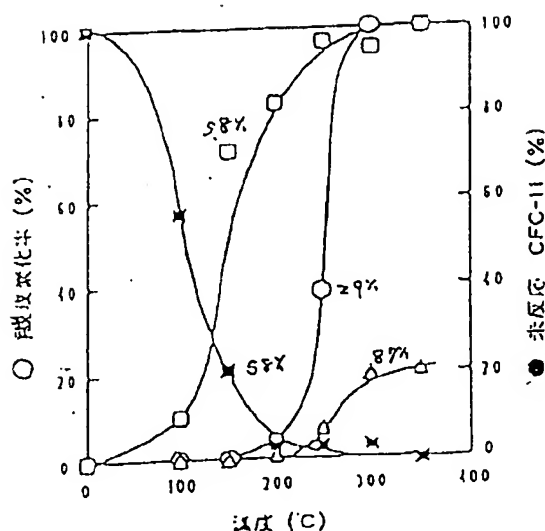
4-クロルビフェニル 0.2g, 5M-NaOH 5ml, 反応時間 3 分

【図9】



4-クロルビフェニル 分解過程と反応生成物

【図12】

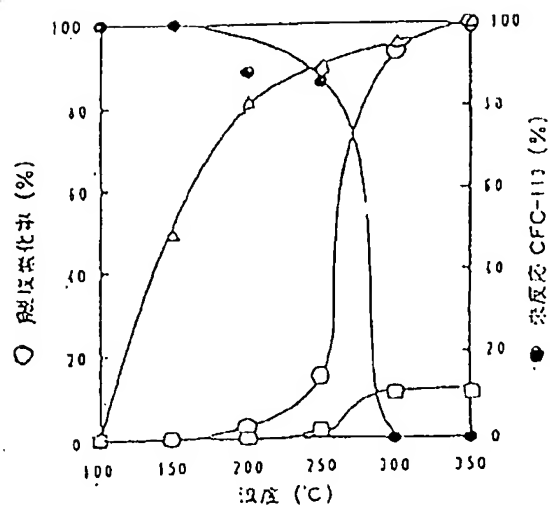


メタノール性 NaOH 溶液を使用した場合
の CFC-11 の水熱分解

CFC-11: 5%, メタノール, 4M-NaOH の等
量, 混合溶液: 10cm³, 反応時間: 30分

○●: 29%充填率, □■: 55%, △▲: 87%

【図13】

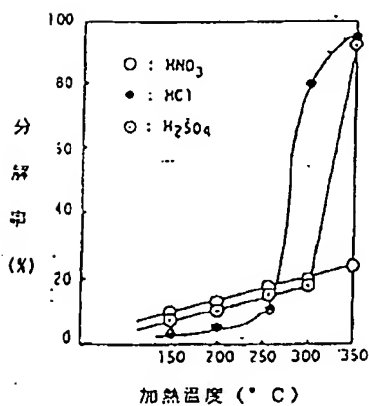


メタノール性 NaOH 溶液を使用した場合
の CFC-113 の水熱分解

CFC-113: 5%, メタノール, 4M-NaOH
の等量, 混合溶液: 10cm³, 反応時間: 30分

○●: 29%充填率, □■: 55%, △▲: 87%

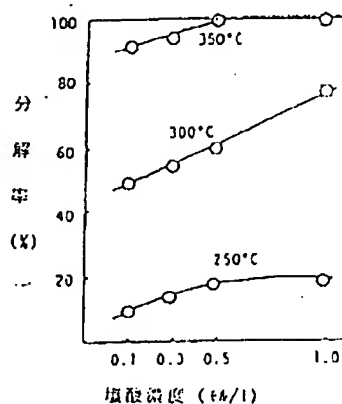
【図15】



各種酸によるABSの分解率

濃度 0.1N (0.05 ~ 0.1 ml / 2), 反応時間 5分

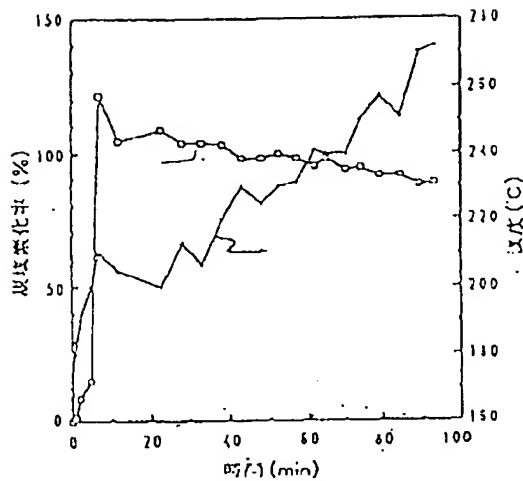
【図16】



塩酸濃度変化によるABSの分解率

ABS 1 ml (35g / 2), HCl 1 ml, 反応時間 5分

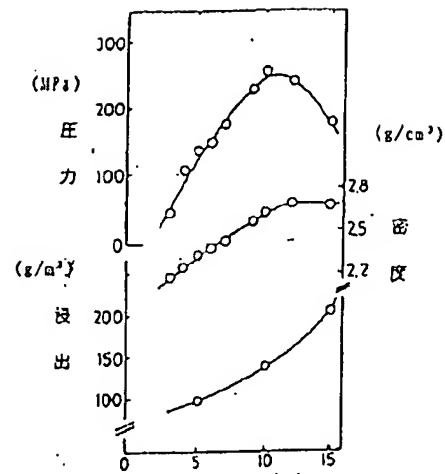
【図17】



チューブリアクター方式連続水熱処理装置
による CFC-113 の水熱分解

CFC-113: 5%, メタノール, 4M-NaOH
の等量, 混合溶液: 10cm³, 流量: 2l/min,
連続昇温条件下でその温度下での試料を採取
均質に排出されるものとして脱塩素率を算出

【図18】



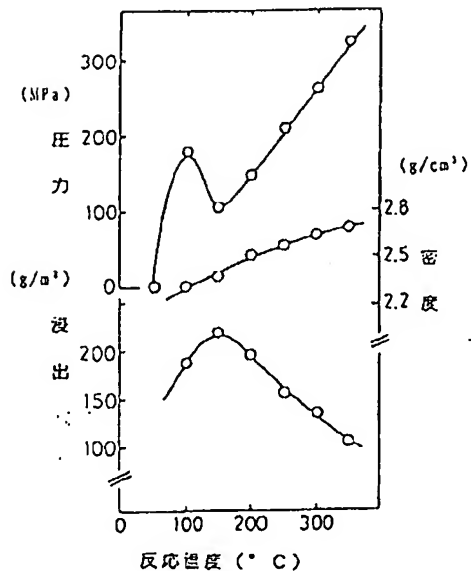
NaOH 濃度 (N)

NaOH 濃度の固化体物性に及ぼす影響

廃棄物 21.8wt%, AL(OH)₃ 10wt%, 固化母剤 68.2wt%

上段: 圧縮強度、中段: 密度、下段: 浸出量

【図19】

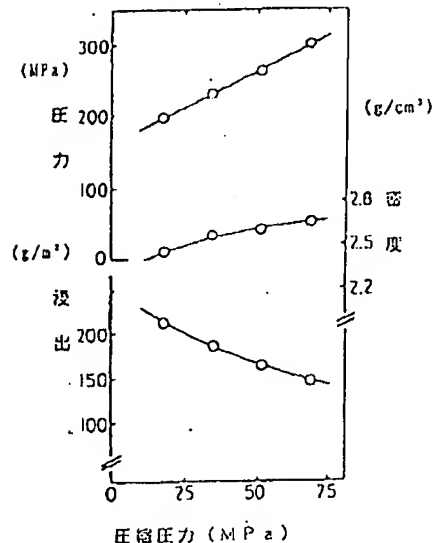


反応温度の固化体物性に及ぼす影響

廃棄物 21.8wt%, AL(OH)₃ 10wt%, 固化母剤 68.2wt%

上段: 圧縮強度、中段: 密度、下段: 浸出量

【図20】



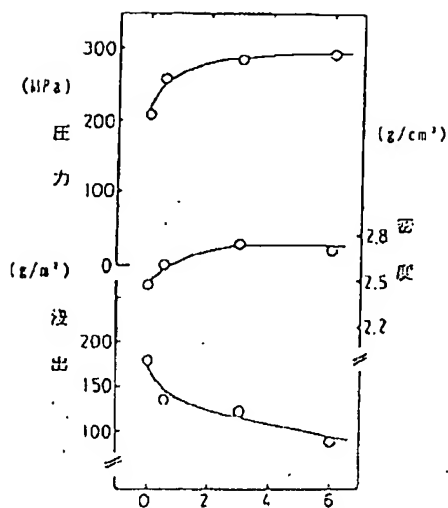
圧縮圧力 (MPa)

圧縮圧力の固化体物性に及ぼす影響

廃棄物 21.8wt%, AL(OH)₃ 10wt%, 固化母剤 68.2wt%

上段: 圧縮強度、中段: 密度、下段: 浸出量

【図21】



反応時間の固化体物性に及ぼす影響

廃棄物 21.8wt% AL(OH)₃, 10wt% 固化剤 68.2wt%

上段：圧縮強度、中段：密度、下段：浸出液量

【手続補正書】

【提出日】平成8年3月29日

【手続補正1】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図10

【補正方法】追加

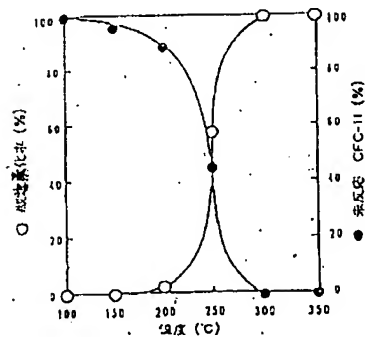
【補正内容】

【図10】

NaOH性水熱溶液を使用した場合の

CFC-11の水熱分解

(脱塩素率およびCFC-11残存率と温度)

CFC-11: 5w%, 4M-NaOH: 10cm³, 反応時間: 30分, 充填率: 58%

【手続補正2】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図11

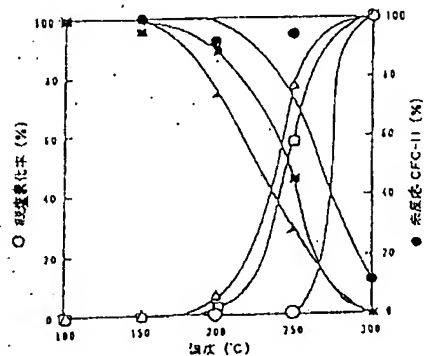
【補正方法】追加

【補正内容】

【図11】

NaOH性水熱溶液を使用した場合の

CFC-11の水熱分解 (各種充填率の比較)

CFC-11: 5w%, 4M-NaOH: 10cm³, 反応時間: 30分,
○●: 29%充填率, □■: 58%, △▲: 87%

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] (1) Sarin, the Soman, Tallinn, VX gas, sore nature gas, lachrymal gas, The shell which enclosed quality of an organic system hetero compound, such as gas shells, such as sternutator, or PCB, and chlorofluocarbon, Stowage containers, such as a metal bomb, are inserted in hydrothermal-reaction equipments, such as an autoclave, it intercepts with the open air, and the alkaline water is injected at a high-pressure high speed with a water jet vessel to this. Or by the empirical orientation method, the underwater plasma method, etc. The process which punches and cuts a shell or a container and forces out the explosive power of the bursting explosive in a gas shell by this and which both carries out emission diffusion of the contents matter, such as poison gas, into a reactor, (2) Devices for cutting, such as a used water jet machine, are ****(ed) from a reaction container after punching / cutting activity termination in said claim 1-(1). Depending on the quality of a difficulty decomposition product, metal hydroxides, such as iron, to the origin of the entrainment of a catalyst or oxygen thru/or air The process which converts into an organic compound, a neutralization salt, etc. of a hydrocarbon system, and carries out nonpoisonous defanging of poison gas or the poisonous harmful nature matter according to a hydrothermal operation of water and the alkaline water under a critical condition, (3) -- said claim 1- (2) -- hydrothermal reaction -- a result -- having been generated -- a resultant -- reduced pressure, the process which is cooled and is distilled fractionally for every matter, and (4) -- said claim 1- the process which carries out rectification separation of the reaction mixture sent from (3) at a rectification process, and collects the remainders.

[Claim 2] (1) The process which removes, washes and collects containers, such as a shell inserted by claim 1-(2) after the aforementioned process termination, or a metal, from reactors, such as an autoclave, (2) The process which reuses harmless hydrocarbon system gas as a fuel of the hydrothermal-reaction process of claim 1 among the resultants of the gas nature which carried out separation recovery at all the processes of said claim 1, (3) the reaction mixture collected by claim 1 and the penetrant remover used by claim 2 The process which keeps in a container the poisonous harmful liquid which removed a neutralization salt and ion, conducted predetermined inspection, sent and carried out the circulation reuse of the nonpoisonous harmless liquid to said claim 1 with the chelating resin method thru/or the ion-exchange vessel, and contained heavy metal or an arsenic system compound, (4) Process which collects the remainders generated in said claim 1, and is kept in a container.

[Claim 3] (1) When the arsenic system matter is contained in said hydrothermal-reaction process of claim 1-(2) By the approach of throwing in a calcium hydroxide in lye, promoting coprecipitation-ization of calcium (**) arsenate, or adding a 3 ferric-chloride (secondary salt-ized iron) water solution, and promoting **** (**) system settlings formation When the arsenic system matter or heavy metal are contained in the process which makes recovery easy as the remainder, and the solution and the remainder which were kept by (2) claims 1, 2, and 3, This is solidified into cement, or it mixes in solidification mother agents, such as silica, and a hydrothermal solidification reaction is carried out under a critical condition. Vittrification or the process which ceramics-izes, confines in the interior and prevents the extraction, (3) -- said claim 3- (2) -- cement thru/or glass, etc. -- solidifying -- a poisonous harmful solidification object -- an iron container -- sealing -- a situation -- further -- glass coating -- in addition, underground, such as a desert and the remains of a mine, -- the process which is deeply alike and carries out laying-under-the-ground storage.

[Claim 4] (1) In said claim 1-(2), extract an organic compound and introduce into the continuous system hydrothermal processor of a tube reactor method. The process which took in the continuation hydrothermal system which a reaction rate is raised [system] and carries out high-speed passage of the heating capillary by making temperature increase, carrying out continuous running, or changing a pressure freely at the same temperature by feeding with a pump, (2) A package of equipment which processes the part thru/or all the processes of said claim 1, claim 2, claim 3, and claim 4 is carried in a car. or it processes in the neighborhood where the source location of a toxic substance thru/or the storage area were permitted -- or population -- the process coping with the emission diffusion accident of a toxic substance for carrying out

migration conveyance and processing in a thin location.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001] This is divided and explained according to each item as follows.

[0002] If the hydrothermal reaction near the [Field of the Invention critical point is used, on earth environment, such as PCB, chlorofluorocarbon, and a methylene chloride, decomposition processing of all quality of an organic system hetero compound, such as dismantling of a harmful organic halogenated compound and plastics, sludge, and nightsoil, will be a closed system, and the processing of low cost of it will be attained. Moreover, if a continuous system hydrothermal-reaction technique is used, removal of hetero matter, such as sulfur harmful in the case of liquefied-gas-izing of energy resources, such as coal, petroleum, and natural gas, is also possible, and Field of the Invention is very large. Although the poison gas (cartridge) which is one sort of an organic hetero compound was produced in large quantities by first and the Second World War, while abandonment burying had been carried out in large quantities after that to the underground of Europe and various parts of China, underwater, and the sea middle class, great damage is still inflicted on men and beasts. The gas shell only exceeding 2,600,000 parts which especially carried out current becoming clear in China of the old Japan army remains, there is also a still more nearly unidentified thing innumerable, and fear and damage are inflicted on residents. these poison gas -- fundamental -- the chemical structure of the quality of an organic hetero compound -- **** - - since it is, the hydrothermal reaction near the critical point decomposes, defanging is very easy, in order to perform this process to coincidence by processing for a perfect closed system, there is also no fear of secondary nuisance, and processing of the contamination soil around an abandonment burying mosquito place etc. is also possible.

[0003] The [conventional technique] Conventionally, although, as for dismantling approaches, such as poison gas, there are also examples, such as a nuclear-explosion-underground method of Russia, in the destroying-by fire method, the plasma method, a chemistry method, and an extreme, incineration disposal is mainly made. Although the destroying-by fire method has relatively the advantage which can be processed extensive in coincidence by low cost, the problem of the remarkable corrosion of a furnace with the chlorine-based compound mixed into decline in the rate of operation by explosion of a shell and the abnormality rise of incineration temperature and a poison gas manufacture process is left behind while it has been unsolved. furthermore, the problem of secondary nuisance generating by diffusion, incinerated ash, waste fluid of smoke with which the destroying-by fire method contained toxic substances, such as a hydrogen chloride, chlorine gas, and dioxin, -- it is -- the U.S. and the Middle and Near East -- like -- population -- if it is processing in a thin desert zone, incineration processing in a population high density zone like Japan, China, and Europe is difficult anyhow. Although the plasma method has the high possibility of full decomposition at super-pyrolysis, facility cost and run NIINGU cost are high, and a hydrochloric acid and chlorine gas occur. Although chemical reduction has mild conditions, use of a catalyst is indispensable and a hydrochloric acid and chlorine gas occur. Although a supercritical hydrothermal method can be used together with liquefaction of an organic macromolecule, an operating condition is severe and a hydrochloric acid and chlorine gas occur again. There is a fault like **.

[0004] [Object of the Invention] There are a problem which prevents secondary nuisance generating by diffusion of the smoke containing toxic substances, such as a hydrogen chloride looked at by the destroying-by fire method, chlorine gas, and dioxin, incinerated ash, waste fluid, etc., etc., and a problem of the method of disposing of arsenic (arsenic system compound) toxicity is not extinguished, and solution by the hydrothermal solidifying method of processing and a residual toxic substance is aimed at within the closed system by the hydrothermal method.

[0005] [The means for solving a technical problem] By the remarkable rise of temperature and a pressure, it changes remarkably and an ionic product increases to the degree of pole near the critical point, and the property of water will cause hydrolysis easily, if the strong matter of covalent-bond nature also has electronic ** in brachium conjunctivum like C-Cl. On the other hand, some which the carbon comrade combined with association with association with carbon-hydrogen and the so-called hetero matter, such as halogens, such as carbon-chlorine, sulfur, phosphorus, oxygen,

nitrogen, and arsenic, have the description on the chemical structure of poison gas in the shape of a chain, and the structure which stood in a row annularly to four carbonaceous arms. therefore -- mainly -- a hydrothermal hydrolysis reaction -- or it is possible to divide easily association with the carbon of organic hetero compounds, such as poison gas, and the hetero matter by many reactions, such as an intermolecular dehydrohalogenation reaction, an intramolecular dehydrohalogenation reaction, intermolecular dehydration, and intramolecular dehydration. It becomes a leaving group, ****s, it is neutralized by the ionic reaction in an alkaline-water ambient atmosphere, and the hetero matter by which hydrothermal decomposition was carried out becomes a salt etc. Since this reaction is irreversible reaction, the full decomposition of it is attained, and the chemical reaction by the conventional catalysis is a completely different new art. [0006] [The principle and operation] of critical hydrothermal reaction

(1) Although the critical temperature of the property change water of the water in the critical state is 374 degree.2C and critical pressure is 218.3 atmospheric pressures, the descriptions of the hydrothermal reaction in the critical state are that it is easy to produce remarkable increase of an ionic reaction rate, and hydrolysis, and increase of solubility. While the kinetic energy of a water molecule becomes remarkably high by the interaction between the molecules of water near the critical point, with the consistency of water, a dielectric constant, ionization degree, conductivity, coefficient of viscosity, and pH change a lot, and serve as a very unique reaction medium. For example, under maximum vapor tension, movement of a water molecule becomes intense with a temperature rise, and in order that the orientation to the electric field near the critical point may decrease in number, the dielectric constant of water falls. The supercritical water more than the critical point serves as about the same nonpolar solvent as an organic solvent, and comes to dissolve the high viscosity organic substance well. Although the conductivity of water is therefore produced with H⁺ and OH⁻ which were produced by slight dissociation of water, since the ionization reaction of this water is endothermic reaction ($\Delta H = 51.48 \text{ kJ/mol}$), water is remarkably ionized with a temperature rise (ionic dissociation). As a result, the conductivity of water increases remarkably, and with the pure water under maximum vapor tension, it becomes the maximum at 300-degreeC and decreases conversely with a temperature rise. The same inclination is shown, and as a result, pH also falls, it becomes the maximum by 300-degreeC, and the ionic product ([H⁺], [OH⁻]) of water will also be in the acid condition on [pH / about five] count. Moreover, since an ionic product will also become large and a dielectric constant will also become large at coincidence if it changes a lot and a pressure increases also with a pressure, this ionic product serves as a good medium of a hydrolysis reaction or an ionic reaction. On the other hand, by the elevated-temperature low-tension side, the value in the case where the dielectric constant also decreased small and an ionic product crosses the critical point becomes about two, and an ionic reaction serves as a good medium of the radical reaction of a counter electrode. Moreover, since it shifts to an ionic reaction and radical reaction side with the class of ion, or the property of a solvent, it has the possibility of examination of all reactions by controlling this.

[0007] (2) Although the substitution reaction also of an organic halogenated compound and the matter with a polarity like ester is twisted and carried out to direct hydrolysis in early stages of a reaction in the temperature field near the gestalt critical point of hydrothermal reaction, under still severer conditions, an intermolecular dehydrohalogenation reaction, an intramolecular dehydrohalogenation reaction, intermolecular dehydration, and intramolecular dehydration arise in heterogeneity, and are decomposed easily. Since an acid arises by the dehalogenation reaction as a result of these decomposition reactions, it is accelerated under alkali conditions. Six sorts of above-mentioned reactions are reactions produced comparatively in early stages, if a reaction advances more, polymer-ization will arise, and they come and carry out carbonization depending on the case. In the state of the supercritical more than critical temperature, a gaseous property becomes strong, and a dehydration condensation reaction comes to give priority to a reaction over hydrolysis. aromas, such as PCB, -- a tech organochlorine compound should also pass the same reaction process as the chlorobenzene of an example according to a hydrothermal operation near the critical point -- it becomes salt and the organic compound which consists of C, H, and O, and the ether or an olefin carries out a byproduction. Nucleophilic substitution occurs similarly with organic system hetero compounds, such as not only the halogen system matter but organic sulfur, phosphorus, nitrogen, etc., hetero matter, such as desulfurization and dephosphorization, ****s, and is disassembled, and the organic compound, acid, or salt which consists of C, H, and O generates this hydrothermal reaction.

[0008] (3) the mechanism of hydrothermal reaction, and control -- the hydrothermal-reaction process and control by operation of the water near [above] a critical zone become as follows.

** the rise of temperature -- water -- the matter -- incorporating (water of hydration) -- although the energy state of that matter falls and activation of the matter arises, as a result, it draws out with the collision of a water molecule, and association of reaction intramolecular can weaken by movement.

** According to increase of H⁺ and OH⁻, an ionic reaction occurs in the electrolyte matter and a nucleophilic reaction occurs in the non-electrolyzing matter (covalent bond).

** Further, water serves as a nonpolar solvent by decline in the dielectric constant of water, and the solvation

effectiveness increases, and a mass transfer rate speeds up by the viscous fall of water, and high diffusibility-ization.

** By changing the critical state continuously and changing the property of a reaction place with temperature and a pressure, it becomes possible to be able to remove a resultant out of a system, and to be able to control promotion of a reaction, and migration of a balance, and to choose reaction paths, such as an ionic reaction and radical reaction.

** In catalytic reaction, since the poisoning matter of a catalyst or its precursor is removable out of a system, the long-term stability of catalytic activity becomes possible.

** Since the property of water changes with the rises of temperature and a pressure and an ionic reaction thru/or nucleophilic substitution occur according to increase of an ionic product near the subcritical point of 300-degreeC neighborhood, it becomes possible to adjust temperature and a pressure and to control this.

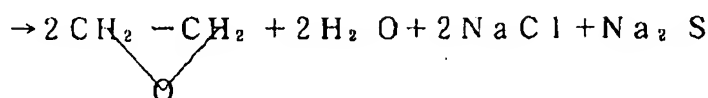
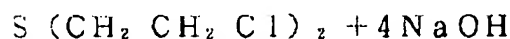
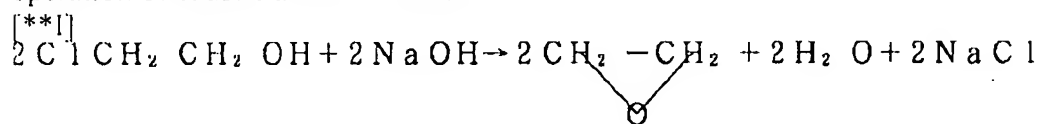
[0009] [The poison gas approach by hydrothermal]

1) As for most decomposing method poison gas of organic halogen system poison gas, halogens, such as chlorine, are contained. Here, hydrothermal hydrolysis of the Yperite gas which is the representation of the chlorine-based poison gas of ***** is taken up.

1) Dissolve easily and it is easy to hydrolyze Yperite gas $[S(CH_2CH_2Cl)_2]$ in thiodiglycol and a salt according to a hydrothermal operation of the alkaline water.

$S(CH_2CH_2Cl)_2 + 2 NaOH \rightarrow S(CH_2CH_2OH)_2 + 2 NaCl$ thiodiglycol and a salt are permuted by ethylene KUROIHI drine compounds and sodium sulfide.

$S(CH_2CH_2OH)_2 + 2 NaCl \rightarrow 2 ClCH_2CH_2OH + Na_2S$ ethylene KUROIHI drine compounds changes to ethyleneoxide in an operation of caustic alkali of sodium.



This reaction can do three kinds, an acetaldehyde, ethylene glycol, and a polymer, as a product, and changes a ratio according to conditions. Finally it becomes the hydrocarbon system matter and salt like ethyleneoxide, and sodium sulfide, and is defanged. In addition, when sulfur system gas occurs in a process in the middle of hydrothermal reaction, there is nothing first, but when it is, halogens, such as chlorine, are thrown in and it removes in the form of a sulfate.

2) Decomposition of non-** Yperite gas (CH_2CHCl or $CH_2CHClCH_3$) can be more easily decomposed, because there is no S.

[0010] (2) There are a phosgene ($COCl_2$) and liquid hydrogen cyanide (HCN) in the decomposing method cyanogen system poison gas of cyanogen system poison gas. Since a water-solution system decomposes easily under existence of air, oxygen, or an oxidizer in ordinary temperature, these cyanides does not necessarily have to carry out hydrothermal processing, but if it performs hydrothermal hydrolysis, it is as follows.

1) A phosgene ($COCl_2$) is easily hydrolyzed with the alkaline water.

Hydrolysis of a methanol water solution decomposes $COCl_2 + 2 H_2O \rightarrow CO_2 + H_2O + 2 HCl$ liquid hydrogen cyanide (HCN) into a carbon monoxide, a hydrocarbon, and ammonia.

Although it is more difficult than a cyanogen system since a water-solution system decomposes easily under existence of a reducing agent in ordinary temperature like the method of decomposing $HCN + H_2O \rightarrow HCONH_2 + H_2O \rightarrow HCOOH + NH_3$ $HCOOH \rightarrow H_2O + CO$ (3) nitro poison gas, it is not necessary to necessarily carry out hydrothermal processing.

(4) Build a hydroxide easily by alkali hydrothermal processing with the decomposing method air or oxygen of phosphorus system poison gas. Stable compounds, such as an apatite, can be formed by calcium coexistence system.

[0011] (5) There are a benzyl bromide ($C_6H_5CH_2Br$ 71), a blue benzyl bromide ($C_6H_5CHBrCN$ 195), and a chlorination acetophenone ($CH_2ClCOC_6H_5$ 155) as decomposing method lachrymator of lachrymal gas. Although processing of lachrymal gas is the complicated matter with a benzene nucleus, as checked in the example of an experiment of the below-mentioned chlorobenzene, it can be processed by hydrothermal reaction.

1) A benzyl bromide carries out hydrothermal hydrolysis with water or the alkaline water, and change it into benzyl

alcohol.

The same is said of a $C_6H_6CH_2Br + NaOH \rightarrow C_6H_6CH_2OH + NaBr$ blue benzyl bromide.

Although the $C_6H_6CHBrCN + H_2O \rightarrow C_6H_6CH_2Br + HCN$ $H_2O \rightarrow HCONH_2 + H_2O \rightarrow HCOOH + NH_3$ $HCOOH \rightarrow H_2O + CO_2$ chlorination acetophenone is insoluble in water, it is solved into alcohols, and it changes to a hydrocarbon and chlorine with a hydrochloric acid.

$CH_2ClCO_2C_6H_5 + HCl \rightarrow C_6H_5COCH_3 + Cl_2$ [0012] (6) Decomposing method 1 lewisite of arsenic system poison gas ($CHAsCl_2$)

Hydrothermal hydrolysis is easily carried out with water thru/or the alkaline water, and strong toxic lewisite can do arsenous acid ($As_3(OH)_3$), trivalent pentavalent arsenic acid ($AsO_3(OH)_3$), or those trivalent salts.

$CHAsCl_2 + 2H_2O \rightarrow CHAs(OH)_2 + 2HCl$ $CHAs(OH)_2 + 2H_2O \rightarrow CH_3OH + As(OH)_3$ diphenylchloroarsine (C_6H_5) ($2AsCl$)

Hydrolysis is caused with water (or alkaline water) by the hydrothermal operation under a critical condition.

$(C_6H_5)_2AsCl + H_2O \rightarrow (C_6H_5)_2AsOH + HCl$, a phenol is made, As^{***} s, and it becomes arsenous acid.

$2(C_6H_5)_2AsOH + 3H_2O \rightarrow 4C_6H_5OH + As_2O_3$ diphenyl cyano arsine (C_6H_5) ($2AsCN$)

although it was KUSHAMI nature poison gas, Krol of diphenylchloroarsine placed and changed to cyanogen -- it comes out. According to the hydrothermal operation under a critical condition, it hydrolyzes with the alkaline water thru/or alkali salt, and this also becomes arsenite.

$(C_6H_5)_2AsCN + HCl \rightarrow (C_6H_5)_2AsCl + HCN$, consequently $3(C_6H_5)_2AsCl$, the passage of above-mentioned (6)-2 and decomposition of HCN become as the method of decomposing (2) cyanogen system poison gas.

[0013] (7) the hydrothermal immobilization 1 of residual poison -- when the arsenic system matter is contained especially in poison gas, make it arsenate (As^{**}) soluble with the alkaline water of Na system, permute, settle a sulfide or As^{*****} , and condense. It carries out whether although it tends to coprecipitate, in order to settle it as an oxide as completely as possible and to remove it out of reaction mixture, the sulfide ($AsmSn$) of the arsenate (As^{**}) of Na system made by making it act with an arsenic trioxide and alkali is carried out, or it adds an ferric chloride water solution and makes it insoluble As^{*****} , and is made to condense.

It carries out whether although it tends to coprecipitate, in order to settle it as an oxide as completely as possible and to remove it out of reaction mixture, the sulfide ($AsmSn$) of the arsenite (As^{**}) of calcium system made by making it act with a $Na_3AsO_4 + FeCl_3 \rightarrow FeAsO_4 + 3NaCl$ arsenic trioxide and alkali is carried out, or it adds an ferric chloride water solution and makes it insoluble As^{*****} , and is made to condense.

The thin residual liquor with which after processing of the calcium $3(AsO_4)_2 + 2FeCl_3 \rightarrow 2FeAsO_4 + 3CaCl_2$ above contained the arsenic system matter in addition is completely removed with a chelating resin method or an electrolytic decomposition process.

3) Solidify by the various solidifying methods and the waste fluid containing the insoluble remainder containing toxic substances, such as arsenic, and As^{*****} trash prevents extraction. the glassification in which the solidification approach also fixes trash in the network structure of glass, such as poorly soluble silicate, by the compression moulding technique between hydrothermal heat, and the ceramic solidification which fixes trash in the safe crystal structure -- or a method of construction is simple -- there is a cement solidification method which kneads with cement the trash which has a problem in permeability but and to solidify. Although the safety-standard item of hydrothermal solidification has transudatory, mechanical strength, a consistency, etc., the most important one among solidification of the toxic matter is leachable. In solidification of the toxic matter, as for principle package solidification, only the arsenic system matter also has the problem of classification solidification. an anchorage -- textile glass yarn and an iron system container -- severe -- sealing -- a case -- further -- this -- glass etc. -- coating -- carrying out -- underground thru/or the seabed -- it lays underground deeply.

[0014] [Hydrothermal down stream processing]

(1) While insert containers, such as a poison gas shell or a metal bomb, glass, and plastics, in hydrothermal-reaction equipments, such as an autoclave, intercepting with the open air, injecting water or the alkaline water at a high-pressure high speed with a water jet vessel etc., punching and cutting a shell or a container and extinguishing the explosive power of a gas shell bursting explosive by this, emit the contents matter to the interior of a reactor, and urge diffusion.

(2) As^{****} the used water jet machine from reactors, such as an autoclave, after punching / cutting activity termination, and pour in water and alkaline-water - or acid water, and under a critical condition, according to a hydrothermal operation, permute poison gas or the poisonous harmful nature matter by an organic compound, a neutralization salt, etc. of a hydrocarbon system, and it carries out nonpoisonous defanging.

(3) It decompresses and cools and the resultant by which nonpoisonous defanging was carried out is distilled fractionally

for every matter.

(4) If there is furthermore need, at a rectification process, steamy fractional distillation will be carried out and the reaction mixture sent from (3) will be collected.

(5) Remove containers, such as a shell or a metal, from reactors, such as an autoclave, wash this and carry out recovery judgment.

The harmless hydrocarbon system gas with a gas product nonpoisonous after a predetermined inspection among the resultants which carried out separation recovery at the process of (6), (3), and (4) is sent as a fuel of the hydrothermal-reaction process of (2).

(7) Reaction mixture and a penetrant remover remove a neutralization salt and ion with an ion-exchange machine and a chelate scrubber, and send and carry out the circulation reuse of the nonpoisonous harmless liquid to the hydrothermal-reaction process of (2) after a predetermined inspection.

When the arsenic system matter is contained in reacting matter at the process of (8) and (7) [whether it is made arsenate (***) soluble with the alkaline water of Na system, and it permutes, a sulfide or ***** is settled, and it condenses, and] Or if coprecipitation is carried out with poorly soluble calcium (***) arsenate like calcium arsenate with the alkaline water of calcium system, arsenic system resultants are collected and there is need, it will permute, a sulfide or ***** will be settled and this will be condensed. In addition, the thin residual liquor containing the arsenic system matter is completely removed with a chelating resin method or an electrolytic decomposition process.

(9) or [lay under the underground, such as an abandonment mine, by evaporate moisture as much as possible, remove from the remainder and residual liquor which be processed at (7) or (8) process, solidify by the cement method or the hydrothermal method (hotpress), put a solidification object into iron and the container made from stainless steel, and seal severely, in order to prevent the elution of toxic materials, such as arsenic system matter,] -- or the seabed -- it be deeply alike and abandon.

[0015] [Example]

(1) The effect done around the difficulty of the legal procedure accompanying acquisition and an experiment of the poison gas matter and the safety of an experimenter's life in the selection present condition of the approach 1 experiment matter of an experiment tried the experiment by the following allied substances from the problem. Since halogens, such as chlorine, have added to the hydrocarbon, if almost all the poison gas matter attains dechlorination, the structure destruction of almost all poison gas matter of it will be attained. By the organic halogenated compound and the matter with a polarity like ester from this standpoint The chlorobenzene (C_6H_5Cl) and 4-KURORU biphenyl (4- ClC_6H_5) of PCB resemblance which make matter C-H basic structure since it is chemically stable, Chlorofluocarbon, such as CFC-11 (CCl_3F) which there is no H and makes C-halogen basic structure, and CFC-113 (CCl_2F_2), was chosen as starting material, and it experimented in the structure destruction by hydrothermal hydrolysis. Moreover, in addition to [silica, mixture / of a siliceous sinter /, and some aluminum(OH) 3] the simulation agent which mixed various metallic oxides, the hydrothermal solidification experiment conducted the physical-properties experiment of a solidification reaction and a reaction solidification object as a solidification mother agent.

2) Like use device drawing 1 A, having confined the water or the sodium-hydroxide water solution made into starting material and the source of the activated hydrogen 17.3cm of content volume at the reaction container (high-pressure-pipe mold autoclave) of 3 in the direct autoclave, having made gas go in and out through the high-pressure bulb of a reaction container, and stirring, with the electric induction heater of drawing 1 B, rapid heating of the batch type hydrothermal-reaction equipment was carried out, and it performed the elevated-temperature high-pressure reaction. Like drawing 2, continuation hydrothermal-reaction equipment is a tube reactor type continuation autoclave, it consists of the raw material tank section, the liquid-sending section, the heat exchange section that served both as preheating, the reaction field section, the cooling section, and the constant-pressure bulb section, and all actuation is controlled by the computer. The specifications of the system of this equipment are maximum temperature;400-degreeC, maximum-pressure;30MPa, amount of liquid sending;300 l/h, pipe bore;5mm, and outer-diameter;10mm, and SUS316 is used for them as a whole. Like drawing 3, hydrothermal solidification (pressing between heat) equipment raises temperature with an induction heating furnace, installing the shuttering for shaping with a bore of 1.4cm in an autoclave, pushing in an insert in an autoclave at a piston with a hydraulic jack, and holding a squeezing pressure, and performs hydrothermal solidification.

3) In the experiment process of a laboratory procedure and the measuring method above, the effect which it has on a reaction and products, such as a filling factor (volume ratio to starting material and water) under a monograph affair, temperature, alkali concentration, and reaction time, was investigated. a product -- the chemical species after each reaction -- a gas, an organic layer, and a water layer -- dissociating -- each -- a gas chromatography or liquid chromatography -- identifying -- quality -- quantitative analysis was carried out. The yield of a product produced and searched for the calibration curve with the peak area of a gas chromatography. About some samples, the water layer after

a reaction (before an ether extract) was measured, and the structure of a product was presumed.

[0016] [A hydrothermal decomposition experiment of the organic compound which makes C-H basic structure]

(1) The chlorobenzene or 4-clo ruby phenyl which hydrolyzes according to hydrothermal reaction and remains under the experiment conditions which change reaction time, reaction temperature, alkali concentration, etc. by using the contents chlorobenzene of an experiment or 4-clo ruby phenyl as starting material, and the rate of dechlorination were investigated. the batch type autoclave which showed the container to drawing 1 -- using -- a solvent -- generally -- the water solution of 5 M-NaOH extent -- or the methanol was made to live together in this and acceleration of the reaction by decentralization of chlorobenzene or 4-clo ruby phenyl, the rate of dechlorination, and the reduction reaction was investigated.

(2) The NaOH water solution of 3 was used as the solvent the 5-15cm of the experiment approaches, chlorobenzene and 4-KURORU biphenyl inserted 0.2g in the reaction container, the filling factor of the solvent and reacting matter to a container was made into about 30 - 50%, and predetermined time heating was performed, having made it laying temperature and stirring with the programming rate for 60-degreeC/, using the induction heating furnace shown in drawing 1 B. The autoclave was taken out after the reaction, it cooled to the room temperature with the blower, ion exchange water, a hexane, or the ether washed contents by turns, and the separation extract was carried out at an aqueous component and each organic fusibility component. The non-decomposed chlorofluocarbon in ion chromatography (YOKOGAWA-IC100) and an organic phase of the halogen of a water solution is a gas chromatography (Hitachi-GC-3000), and other components analyzed with the gas chromatography (JEOL-JMX-1500GC).

(3) temperature dependence drawing 4 of experimental result 1 reaction -- drawing 5 of chlorobenzene -- 4-KURORU biphenyl -- express the rate of dechlorination a temperature exception and according to time amount, respectively. The chlorobenzene from this 2 Fig. and the 4-KURORU biphenyl rate of dechlorination progress, so that they become an elevated temperature, and the temperature dependence of a reaction understands them. If temperature and the relation of reaction time are more than 350-degreeC, they show 60% or more of rapid decomposition by 10 minutes of the beginning.

2) Drawing 6 changes the concentration of 4-KURORU biphenyl NaOH, and plans the rate of dechlorination. The increment in the rate of dechlorination was seen so that alkali concentration became deep tol. in five mols /under every temperature situation, but when 1. was exceeded in five mols /, the rate of dechlorination fell conversely. One of the reason of this can consider that the real activation of water decreases by making it high alkali concentration. Moreover, a remarkable reduction of a pressure takes place with the problem of the filling factor described below as other reasons, i.e., increase of alkali concentration, and it is presumed that it is that to which the rate of dechlorination falls as a result.

3) the reaction container which uses the relation between a filling factor, the filling factor of the rate above-mentioned of dechlorination, and the rate of dechlorination here -- temperature -- since a reaction condition cannot be changed from the exterior to arbitration in a fixed case, generate internal pressure by the internal sample itself. Since the filling factor (consistency) of a sample to the reaction container in this experiment is fixed, if alkali concentration changes, vapor pressure and an expansion compression coefficient will change and a pressure will change. On the other hand, if a filling factor (consistency) is enlarged, a pressure will be heightened, a liquid phase ambient atmosphere is relatively formed under an elevated-temperature condition, by this, an ionic reaction is carried out, hydrolysis reaction promotion is carried out and dechlorination conversion increases. When a filling factor is smaller than critical volume, the whole turns into a gas at temperature lower than critical temperature, and the force of suppressing expansion of a gas by the constant-volume product turns into a pressure from critical temperature at an elevated temperature. Conversely, when a filling factor is larger than critical volume, the whole turns into a liquid at temperature lower than critical temperature, more, at an elevated temperature, the force of suppressing expansion of a liquid by the constant-volume product turns into a pressure, and the pressure rise curve accompanying the increment in temperature serves as a steep slope remarkably. In the state of vapor-liquid coexistence, a pressure serves as vapor pressure of a liquid, and if the concentration of a solution is fixed, it will become a fixed numeric value with temperature. If temperature is fixed, a property is [a reaction ambient atmosphere] therefore, changeable into gaseous-phase-like or a liquid phase target with a filling factor. Moreover, although an ionic reaction is controlled and being inclined to the direction of dehydration in a gaseous-phase ambient atmosphere, in a liquid phase ambient atmosphere, an ionic reaction is accelerated and a hydrolysis reaction becomes strong.

6) In hydrothermal hydrolysis of temperature conditions and the resultant chlorobenzene single taste, four matter of a phenol, phenyl ether, biphenyl-2-oar, and biphenyl-4-oar is generated. Although many inner phenols and two matter of phenyl ether were generated, under a high alkali situation, the yield of a phenol is high and the yield of phenyl ether is conversely low. In hydrothermal hydrolysis of 4-clo ruby phenyl, the resultant which is mainly concerned with 4-phenoxy biphenyl to biphenyl-4-Orr arises. in the case of 4-clo ruby phenyl, the yield change by the temperature change is needed

from 250-degreeC to direct hydrolysis like drawing 7 -- ***** starts, 4-phenoxy biphenyl arises from 300-degreeC by the condensation by the cleavage reaction and the cleavage product, and it has the maximum point by 350-degreeC. Although this maximum point is for the condensation of the benzene ring or a biphenyl ring to progress above 350-degreeC, if it becomes more than 400-degreeC, since the high molecular compound of the shape of an insoluble pitch or tar will begin to arise in water and an organic solvent, the sign of this is carried out to the idea that successive polymerization begins to arise more than from 350-degreeC. Like drawing 8, the hydrothermal-reaction process accompanying a 4-KURORU biphenyl temperature rise is regarded as matter change (about 2% of 2-clo ruby phenyl contains into the still more original ingredient). It turns out that 2-phenoxy biphenyl which are finally 4-KURORU biphenyl which it almost becomes biphenyl-4-oar in 400-degreeC, and is starting material in a culmination, and an intermediate product decreases by a biphenyl's changing the quality of a hydrothermal product very much according to temperature conditions, and generation of biphenyl-4-oar beginning from 300-degreeC, and increasing gradually with a temperature rise, and dechlorination is made completely.

7) We from the result from a 4-KURORU biphenyl reaction process, product drawing 7, and drawing 8 C-Cl association of starting material 4-clo ruby phenyl cleaves to biphenyl-4-Orr (I of drawing 9), and chlorobenzene (III of drawing 9) according to a hydrothermal hydrolysis operation like drawing 9 in the 1st step. Furthermore, chlorobenzene thought that it developed in the form which chlorine ***** according to a hydrothermal operation and 4-phenoxy biphenyl produces by the condensation by the cleavage reaction and the cleavage product on the basis of the existence of this phenol system. Each matter of 4-phenoxy biphenyl [which is a resultant], 2-phenoxy biphenyl, and biphenyl-2-oar is the condensation product of a biphenyl radical and a phenyl group, and I think that it was made by the condensation reaction by the intermolecular demineralization-ized water elementary process of starting material and an intermediate reaction product. [0017] [A hydrothermal decomposition experiment of the organic compound which makes C-halogen basic structure]

(1) By using as starting material CFC-113 (CClF₂CCl₂F) which differs in CFC-11 (CCl₃F) by contents Daikin, LTD. of an experiment, and the number of chains, under the experiment conditions which change reaction time, reaction temperature, alkali concentration, etc., it hydrolyzed according to hydrothermal reaction and residual chlorofluorocarbon and the rate of dechlorination were investigated. The experiment container used the batch type autoclave of 3.17.3cm of content volume shown in drawing 1, and the solvent made the methanol live together in 4 M-NaOH water solutions or this, and investigated decentralization of chlorofluorocarbon, and acceleration of the reaction by the reduction reaction.

(2) The 5-15cm of the contents approaches of an experiment, the solvent of 3 and CFC-11 inserted 0.52g chlorofluorocarbon in 0.581g, CFC-113 were inserted in the reaction container, and predetermined time heating was performed, having made it laying temperature and stirring with the programming rate for 40-degreeC/, using an induction heating furnace. The autoclave was taken out after the reaction, it cooled to the room temperature with the blower, ion exchange water, a hexane, or the ether washed contents by turns, and the separation extract was carried out at an aqueous component and each organic fusibility component. The non-decomposed chlorofluorocarbon in ion chromatography (YOKOGAWA-IC100) and an organic phase of the halogen of a water solution is a gas chromatography (Hitachi-GC-3000), and other components analyzed with the gas chromatography (JEOL-JMX-1500GC).

(3) Experimental result 1 drawing 10 is the survival rate and the rate of dehalogenation of CFC-11 which were used as a reaction of only 4 M-NaOH water solutions. The halogen desorption of CFC-11 increased the temperature dependence of a reaction remarkably by 200-300-degreeC. The desorption decomposition behavior of chlorine and a fluorine has an almost similar form, desorption decomposition corresponds mostly with reduction of residual chlorofluorocarbon, and about 50% of non-decomposed chlorofluorocarbon remains by desorption decomposition 50%. The reaction has suggested from this that a stable intermediate product does not exist. That is, a compound with which some halogens ***** and a part remains does not exist, but it is presumed that C-halogen structure decomposes and ionizes at a stretch.

2) Although the halogen recombined with the thing of the shape of tar or a pitch and generation is seen at the elevated temperature more than 350°C, reduction of the amount of halogens to a water solution is considered to be the result in which the system of a reaction shifted to the property from a solution to a gaseous phase, and shifted to dehydration condensation from hydrolysis, and this thinks that a result good in a supercritical field is not born from this.

3) Drawing 11 is the result of investigating the effect which the volume ratio of the mind-liquid bi-phase inside an autoclave is changed, the fill factor of the sample solution to a container is specifically changed, and it has on cracking severity in order to clarify the difference in decomposition by the gaseous phase and the liquid phase. Since decomposition of CFC-11 progressed so that the filling factor of a water solution was high, it was understood that hydrolysis in a water solution is dominant. It means that that the filling factor of a solution is high has few gaseous phases, and since this means reduction of the abundance in the inside of the gaseous phase of volatile chlorofluorocarbon, it makes the amount of dissolutions to the liquid phase of chlorofluorocarbon increase, decomposition will progress further.

4) In decomposition of CFC-11 to which drawing 12 used the methanolic alkali water solution as the solvent, as

compared with the decomposition-with alkali single taste solution case of CFC-11, it turns out but like drawing 12 that decomposition temperature falls more than in 100-degreeC. Furthermore, although sodium formate detected in the resultant, a methanol oxidizes, this is generated and, as a result, it turns out that there is effectiveness which a methanol carries out an oxidation-reduction reaction not only with the promotion of the dissolution to the alkaline water of chlorofluorocarbon but with chlorofluorocarbon, causes demineralization-ized water elementary process, and promotes the desorption of a halogen. In addition, also in the dechlorination reaction of the above-mentioned chlorobenzene, by existence of a phenol, compared with the dechlorination reaction of the chlorobenzene single taste, the difference of one 10 times extent of this has the amount of free chlorine by 350-degreeC, and it confirmed that the addition effectiveness of a phenol was also remarkable.

5) Although drawing 13 investigated hydrothermal decomposition of CFC-113 which used the methanolic alkali water solution as the solvent and was a thing, it obtained the completely same result as CFC-11. the number of chains is influenced from this -- not having -- carbon skeletal structure -- saturation aliphatic series and aromatic series -- or it is shown that the effect of whether hydrogen exists in an adjoining location is large. Moreover, when hydrogen did not exist in an adjoining location, the reaction was able to make it accelerate by addition of the alcohol which makes the oxidation reduction between molecules cause in a solvent.

[0018] [A hydrothermal decomposition experiment of dioxin and ABS]

(1) It inserted in the small autoclave by the slurry regime with ashes by having used as starting material the dioxin (PCDDS, PCDFS) contained in the contents incinerated ash of hydrothermal decomposition experiment 1 experiment of dioxin, and hydrothermal reaction decomposed on concentration and conditions as shown in Table 1.

2) The result as the experimental result table 2 was obtained. Namely, it reacts by hydrothermal reaction and 300-degreeC for 10 minutes by -10% methanol solution of; (conditions 1) one-mol NaOH solutions. Slurry concentration acquired 100% of cracking severity on 10% of conditions.

; (Conditions 2) It reacts by hydrothermal reaction and 300-degreeC only with distilled water for 10 minutes. Slurry concentration acquired 88.2% of cracking severity at 10%.

(Conditions 3) It reacts by hydrothermal reaction and 100-degreeC for 10 minutes by -10% methanol solution of; one-mol NaOH solutions. Slurry concentration was the low cracking severity of 34.1% at 10%. Therefore, it turned out that temperature conditions are important factors.

(2) It is the quality of a difficulty decomposition product, since the affinity with water is strong, mix in a waterworks and sewage, and ABS which consisted of three, the contents alkyl group of hydrothermal decomposition experiment 1 experiment of ABS, benzene, and a sulfonic group, is difficult to dissociate. It experimented in the ability of acceleration of hydrolysis between benzenesulfonic acid radicals to be performed by keeping pulling SO₃- with metal ions, such as calcium which builds especially a sulfonic group and a stable salt, for cutting between each radical.

2) Experimental result drawing 14 of hydrothermal decomposition with an alkali solution is [350-degreeC] about only 30% of cracking severity. There is no big difference in the class of alkali, and it is unsuitable in an alkali ambient atmosphere as a conclusion. Although drawing 15 was decomposition using an acid, although it was ineffective, with the nitric acid, the hydrochloric acid was more than 250-degreeC, above 300-degreeC, showed 90% or more of cracking severity, and was understood that decomposition in an acid ambient atmosphere is good at the sulfuric acid. Although drawing 16 is effectiveness exerted on the cracking severity of hydrochloric-acid concentration, the one where concentration is deeper is good, and is the hydrochloric acid of 0.5 mol/l, and 100% or more of cracking severity is shown above 350-degreeC. It separates into two-layer [of water and an oil], and a decomposition product does not show surface activity nature any longer. Slight sulfite ion was detected from the water layer. Moreover, although IR-spectrum measurement of an oil reservoir component was performed, disappearance of the absorption peak by carbon with the side chain which suited before the reaction was seen. I think that the reason for being most suitable for decomposition by the hydrochloric acid of elevated-temperature high pressure is because it passes through between bulky alkyl groups and only a proton tends to receive an attack. Namely, as for this inference, a kind of hydrolysis reaction and idea ** according to [this reaction] to an acid catalyst are supported by generation of alcohol.

[0019]

[Table 1]

飛灰中のPCDDsとPCDFsの濃度

単位：ng/g（乾重当り）

	出発物質 (粉末)	1N-NaOH 10%メタノール 300 ° C, 10 分	水 300 ° C, 10 分	1N-NaOH 10%メタノール 300 ° C, 10 分
PCDDs	0.84	0.00	0.23	0.66
TCDDs	0.04	0.00	0.13	0.04
PCDFs	1.45	0.00	0.04	0.81
TCDFs	0.02	0.00	0.01	0.02

International 毒性等価換算値（実測値×換算係数）

[0020]
[Table 2]

飛灰 International 2378-T, CDD

毒性等価換算値 (実測値×換算係数)

単位: ng/g (乾重当り)

	ごみ焼却飛灰	条件1	条件2	条件3	換算係数
2378-T,CDD	0.04	0	0.13	0.06	1
12378-P,CDD	0.23	0	0.08	0.15	0.5
123478-H,CDD	0.08	0	0.00	0.07	0.1
123678-H,CDD	0.16	0	0.01	0.14	0.1
123789-H,CDD	0.13	0	0.01	0.11	0.1
1234678-H,CDD	0.15	0.00	0.00	0.10	0.01
0,CDD	0.05	0.00	0.00	0.03	0.001
2378-T,CDF	0.02	0	0.01	0.02	0.1
12378-P,CDF	0.04	0	0.00	0.02	0.05
23478-P,CDF	0.50	0	0.03	0.28	0.5
123478-H,CDF	0.16	0	0.00	0.10	0.1
123678-H,CDF	0.20	0	0.00	0.12	0.1
123789-H,CDF	0.07	0	0	0.04	0.1
234678-H,CDF	0.34	0.00	0.00	0.19	0.1
1234678-H,CDF	0.10	0.00	0.00	0.07	0.01
1234789-H,CDF	0.01	0	0.00	0.01	0.01
0,CDF	0.01	0.00	0.00	0.00	0.001
TOTAL	2329	0100	0717	1757	
分解率 (%)	—	100	882	342	

[0021] [A hydrothermal processing experiment by the continuous method]

(1) Although the hydrothermal-reaction experiment of the experiment purpose former was the reaction of the batch type using an autoclave, raise a reaction rate for performing extensive processing, and consecutive processing is required. Then, the continuation experiment was conducted with the tube reactor method continuation hydrothermal processor of drawing 2.

(2) The amount of experiment approach liquid sending is correlated with reaction temperature and reaction time, and in order to fix reaction temperature and time amount and to increase volume, it should just lengthen the die length of the pipe of the pipe reaction section. The reaction condition was what dissolved 5% of CFC-113 in the equivalent mixed liquor of a methanol and 4 M-NaOH water solutions, and it performed continuation hydrothermal processing, raising temperature by the rate of flow of 3 l/min one by one.

(3) Like experimental result drawing 17, the result from which a reaction advances [per / 180 degreeC] quickly, the rate of dehalogenation of CFC-113 is decomposed about 100% by 215-degreeC, and decomposition is maintained 100% at the temperature beyond it was obtained. In the batch type, since 100% decomposition on the same conditions was about 300-degreeC, it turned out that it decomposes more completely [in a low temperature side].

[0022] [Hydrothermal solidification experiment]

(1) When arsenide and heavy metal are contained in the resultant produced as a result of the experiment purpose hydrothermal reaction, in order to prevent the secondary pollution by extraction and breakage, it is necessary to solidify this and to keep it in a fixed part. Although it thought that cement solidification was enough as the case of poison gas, it was especially careful here, and the simulation agent which contained a variety of metallic oxides in the solidification mother agent mainly concerned with silica was added, hydrothermal solidification was carried out, and it investigated about transudatory [of a solidification object], mechanical strength, a consistency, etc.

(2) As an experiment approach 1 solidification experiment solidification mother agent, silica (a low quartz, SiO₂ content 99.5wt%) was ground to 200 or less meshes, and with the mixture of a siliceous sinter, silica content added the simulation agent to aluminum (OH)₃ of 70.0wt(s)% and a some, and used it for it the amount of whole of 20g. A NaOH water solution (0-15N) is added to this 2.5cm³, and it was made to scour it mutually. After having carried out the temperature up of the autoclave by 30-degree/m C to the purpose temperature (50-350-degreeC) using the induction heating furnace after pushing these in in the autoclave of drawing 3 with the hydraulic jack and applying the squeezing pressure of 16-66MPa, and carrying out fixed time amount (0 - 6 hours) maintenance of the thermal stress, it cooled to the room temperature with the blower.

2) The cylindrical solidification object with a strength test diameter [of a solidification object] of 1.4cm was cut down in height of 1.6cm with the diamond cutter, Shigekazu Ushiro who dried by 110-degreeC was measured, and the consistency was computed from apparent volume. Then, with the universal testing machine (Shimazu RHE-100), the feed rate of a crosshead was set to per minute 0.02cm, 1 axial compression was carried out in the direction perpendicular to the base of a cylindrical sample, and the compressive strength in a room temperature was measured. The solidification body surface was ground and it observed under the optical microscope (Japanese optics OPTOPHOTO) or the scanning microscope (Hitachi S-530). solidification -- measurement of the specific surface area of a crystallization object in the living body was based on the BET adsorption method which used nitrogen gas for adsorption gas. Moreover, the solidification object was heated with the nichrome wire resistance heating furnace for 6 hours, and the weight decrement of a solidification object was measured. Next, the static extraction trial used the trial under hydrothermal conditions, and MCC-1 law (the examining method used for a radioactive waste solidification object) in low temperature.

3) The extraction trial under the extraction test-method hydrothermal conditions of a solidification object was made into the extraction test sample cut into the direct-vent-system autoclave lined by titanium by 5mm angle cube, and 3 was used as a decoction 15cm of distilled water so that the geometric surface area of a sample and the ratio of the amount of decoctions might be set to 0.1cm-1. Since the extraction rate in early stages of a solidification object was very large under hydrothermal conditions, the extraction duration of test could be 24 hours. The trial using the MCC-1 above-mentioned law was made into the extraction test sample cut into 8.7mm angle cube, and temperature performed the extraction trial for three days, seven days, 14 days, and 28 days 40cm of distilled water of 40-degreeC or 90-degreeC in the Teflon container, using 3 as a decoction. The geometric surface area of a decoction sample and the ratio of the amount of decoctions are 0.1cm-1. The dynamic extraction trial used the Soxhlet mold extraction testing device made from hard glass, and the sample cut down the cylindrical solidification object in the diameter of 1.4cm, and height of 0.8cm, and performed it for 29 days using distilled water of 97-degreeC. As for wt and NaOH water-solution concentration, as conditions on which the weight decrement by extraction trial manufactures little solidification object, the amount of trash of 10 Ns, the reaction temperature C of 350 degrees, compression-pressure 66MPa, and reaction time was 6 hours about 20%. The effect affect the solidification object physical properties of solidification conditions was as follows.

(3) As for wt and NaOH water-solution concentration, as conditions on which the weight decrement by experimental result extraction trial manufactures little solidification object, the amount of trash of 10 Ns, the reaction temperature C of 350 degrees, compression-pressure 66MPa, and reaction time was 6 hours about 20%. The effect affect the solidification object physical properties of solidification conditions was as follows.

1) Like effect drawing 18 of NaOH concentration, the weight decrement by extraction trial increased in parabola with the increment in NaOH concentration. The compressive strength of a solidification object rose in connection with NaOH concentration increasing to 10Ns, and decreased conversely in 12Ns or more. Although this phenomenon is seen by other general experiments which carry out hydrothermal solidification, using silica powder as a base material, when NaOH concentration increases to 10Ns, by microscope observation of a solidification object polished surface, it turns out that a silica particle approaches mutually, the particle of an irregular form produces it, and eburnation is advancing. In 10Ns or

more, goods with the reflexivity considered to be a resultant between silica particles are increasing. Concentration is [the irregular form particle] roundish by 15Ns or more, and it is shown that the dissolution in an alkali water solution is progressing. Therefore, I think that the cause of the reduction on the strength by 12Ns or more is for the eburation by the particle of a complicated irregular form to have collapsed by dissolution advance to an alkali water solution.

2) Effect drawing 19 of reaction temperature shows the effect affect the physical properties of the solidification object of reaction temperature. A hardening reaction did not occur [temperature] by 50-degreeC, but the solidification object with the compressive strength of 180MPa(s) was acquired in 100-degreeC. Although the reinforcement of a solidification object decreased in 150-degreeC, compressive strength increased continuously as 150-degreeC to 350-degreeC and temperature rose. By 150-degreeC, the cause which the reinforcement of a solidification object decreased and the amount of extraction increased is for the cementing material between the particles of a solidification object not having sufficient reinforcement at this temperature, but being easy to dissolve in water, and the cementing material between the particles of a solidification object thinks that sufficient reinforcement is obtained as temperature rises. Temperature rose and increased the consistency continuously proportionally. The inclination for the weight decrement by extraction trial to be contrary to change of the compressive strength by reaction temperature was accepted, and the result that a strong high solidification object had little weight decrement was obtained.

3) As effect drawing 20 of a squeezing pressure, both compressive strength and a consistency increased continuously as the squeezing pressure increased, and the weight decrement by extraction trial decreased continuously. A squeezing pressure urges the junction in a start raw material to this, and considers that it promoted the eburation of a solidification object.

4) As effect drawing 21 of reaction time, by 30 minutes or more, compressive strength and a consistency do not carry out a small deer rise, but I think that reaction time has ended the hardening reaction even in about 1 hour. On the other hand, as for the weight decrement by extraction trial, reaction time decreased continuously till 6 hours. I think that it changes to stable crystalline silicate and aluminosilicate at the poor solubility [matter / of water glass resemblance which contains Na and Si so much by this reaction] in the bottom of hydrothermal conditions.

5) When the trash content increased to the effect solidification mother agent of a trash content, the consistency increased continuously. This thinks that eburation is carried out to a solidification mother agent since the specific gravity of a trash content is high. Compressive strength had the maximum in 20wt(s)% of the amount of trash, and decreased in the amount of trash beyond it. However, the amounts of trash of compressive strength are 180MPa(s), and the solidification object of high intensity was able to do even 70wt(s)%. Although the amount of trash did not change so much to 30wt(s)%, the weight decrement by extraction trial increased, when 50wt% was exceeded.

[0023] [Effect of the Invention]

(1) Extensive disassembly of the organic hetero matter which includes poison gas according to hydrothermal reaction is possible.

(2) Unless it is the quality of a difficulty decomposition product, a hydrothermal-reaction process is only water thru/or the alkaline water, and even if they do not use especially a catalyst, decomposition of poison gas is possible for it.

(3) The collected hydrocarbon system gas considers as a fuel, and reaction mixture can carry out the repeat cyclic use of waste water.

(4) Since the whole can process within a closing system, there is no fear of secondary nuisance.

(5) Hydrothermal-reaction conditions are low voltage and low temperature relatively near [subcritical to] the critical point, and are advantageous on the energy financial side.

(6) Most control of a hydrothermal-reaction process can be controlled only by temperature and pH, and is simple in respect of a facility, and on-site operation is easy for it.

(7) Since it operates on an alkali ambient atmosphere and the temperature conditions below the critical point about the corrosion of a container and equipment, generally it can respond by iron.

(8) Since punching cutting is carried out with alkali jet water, dismantling of a gas shell object prevents explosion.

(9) Since toxic substances, such as arsenic system matter and heavy metal, are fixed by cement-izing or the hydrothermal solidification reaction after separation from the system of reaction and it is kept in a specific part, there is no fear of secondary nuisance, such as extraction.

[Translation done.]

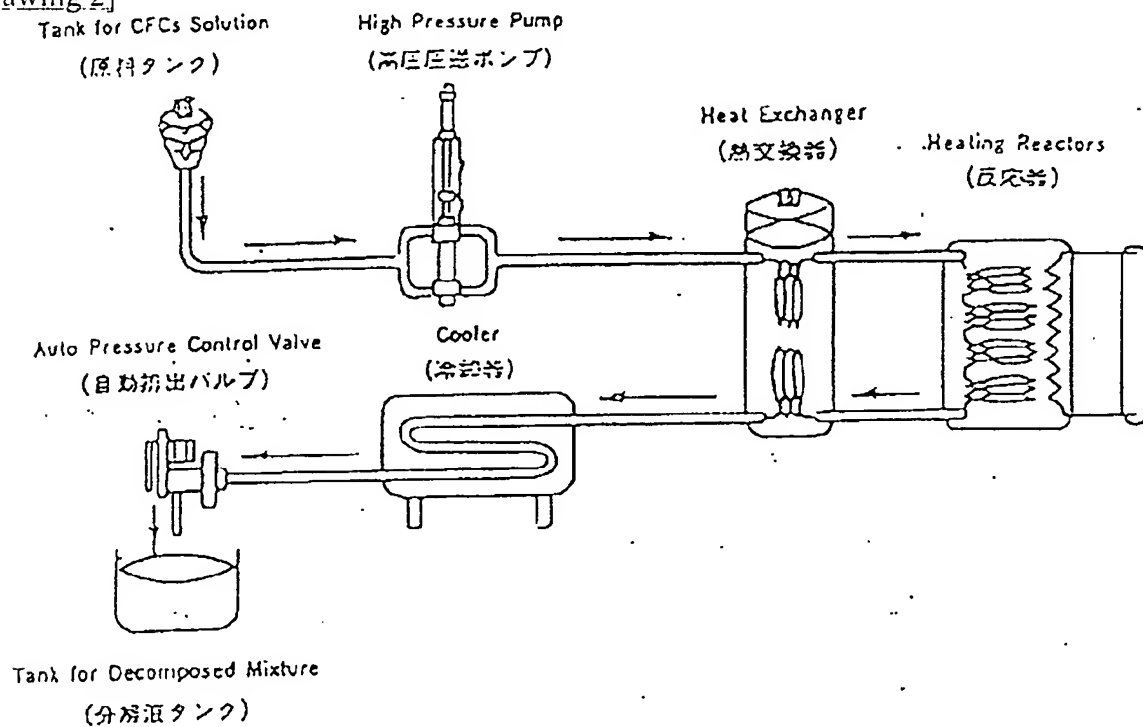
* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 2]



チューブリアクター方式連続水熱処理システム

[Drawing 1]

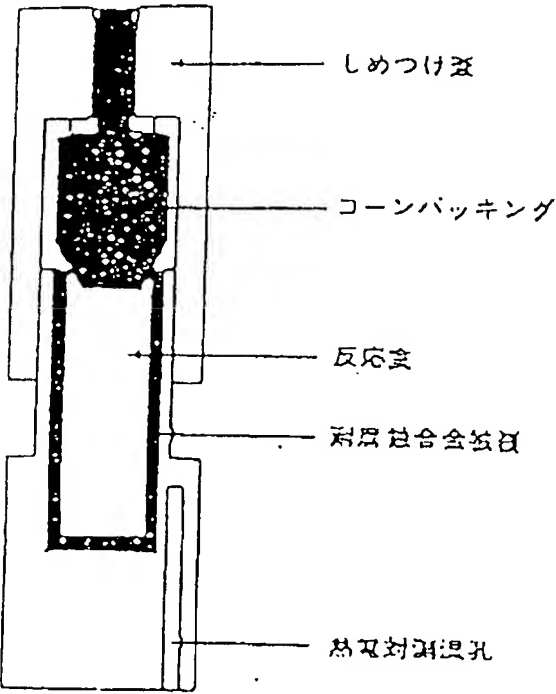


図 1A 小型オートクレープ

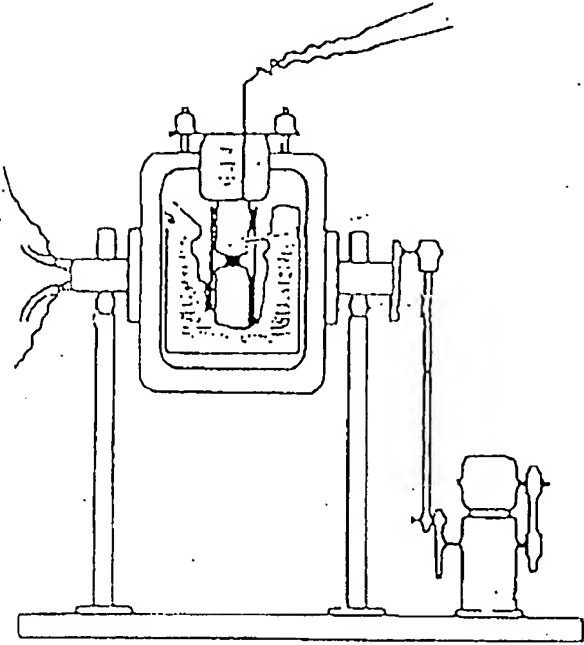
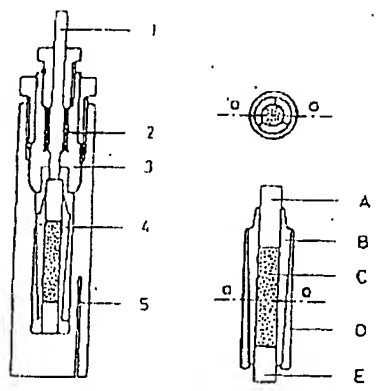


図 1B 振とう式誘導加熱炉

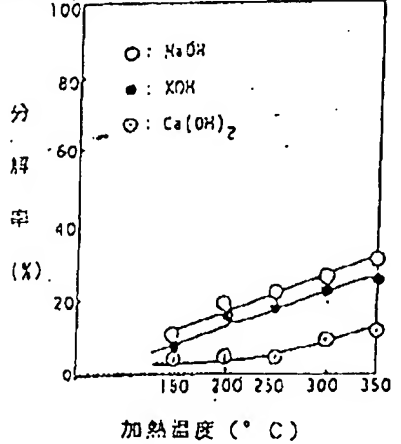
[Drawing 3]



水溶性熱可塑性樹脂成形装置

上記は装置の断面を示す。内筒体の内径は1.4cmである。
(1)オートクレープ (蒸気でハステロイCにより内張りしてある)
1. ピストン 2. グランドパッキング 3. コーン
4. 成形樹脂 5. 溶融用熱電対孔
(2)成形樹脂 (ハステロイC製)
A. E. ピストン B. 内筒体 (3枚に分けて作る)
C. 外筒 E. 外筒体

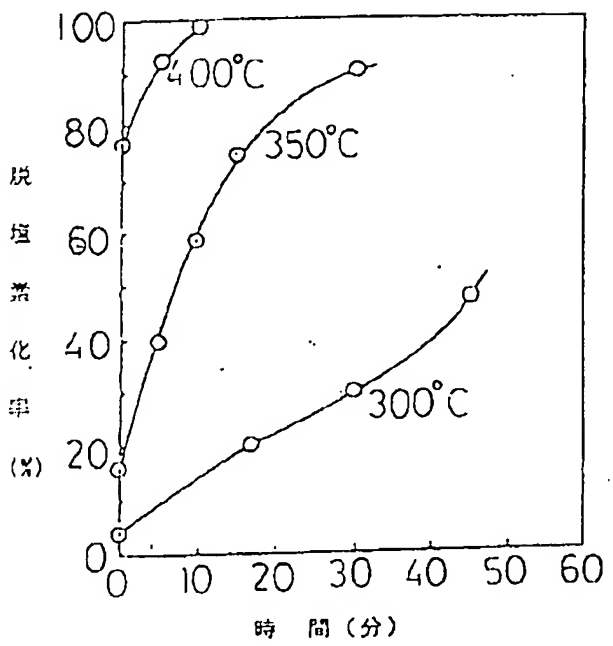
[Drawing 14]



各種材料によるABSの分解率

濃度0.1ml/2, 反応時間 5分

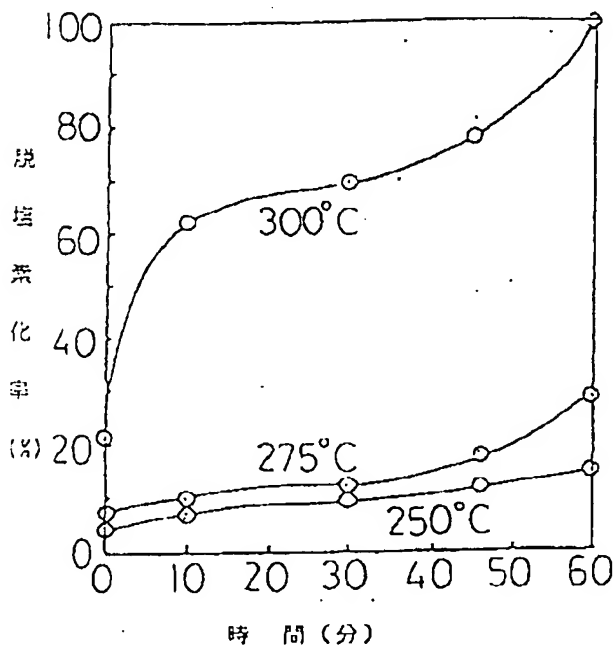
[Drawing 4]



トルエンの脱塩素化率

トルエン 2ml, 5N-NaOH 6ml, 密度 0.28

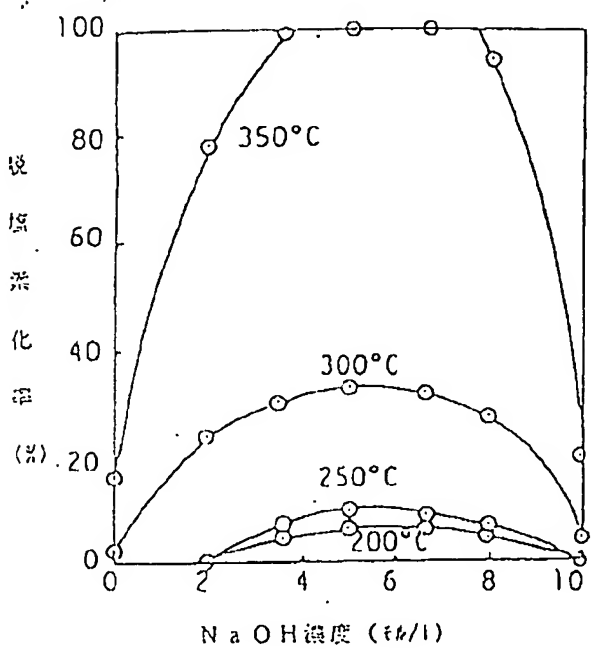
[Drawing 5]



4-クロロベンゼンの脱塩素化率

4-クロロベンゼン 0.2g, 5M-NaOH 5ml, 密度 0.5

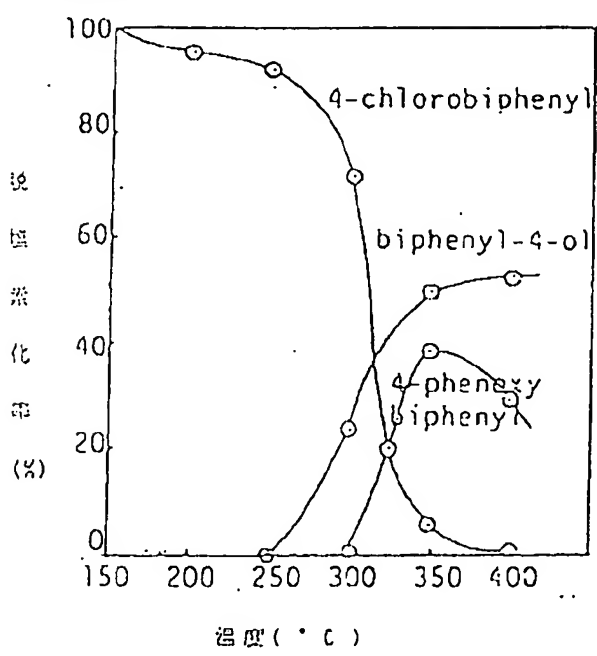
[Drawing 6]



アルカリ濃度と 4-クロロビフェニル
の脱塩素化率との関係

4-クロロビフェニル 0.2g, 5M-NaOH 5ml, 密度 0.5

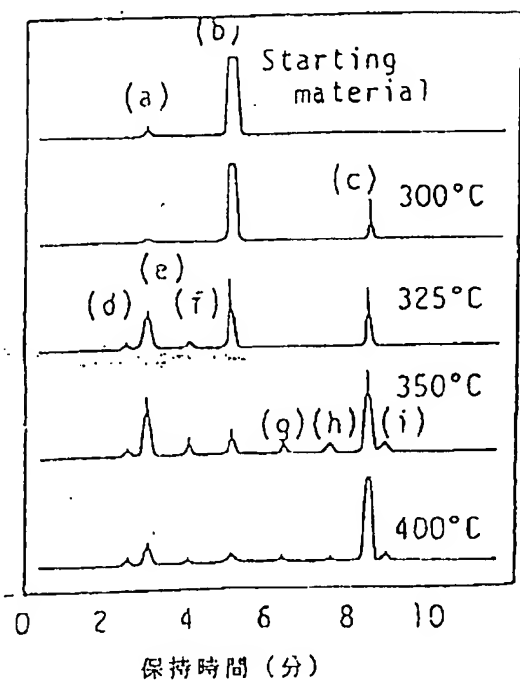
[Drawing 7]



4-クロロビフェニル 分解温度と反応生成物

4-クロロビフェニル 0.2g, 5M-NaOH 5ml, 密度 0.5

[Drawing 8]

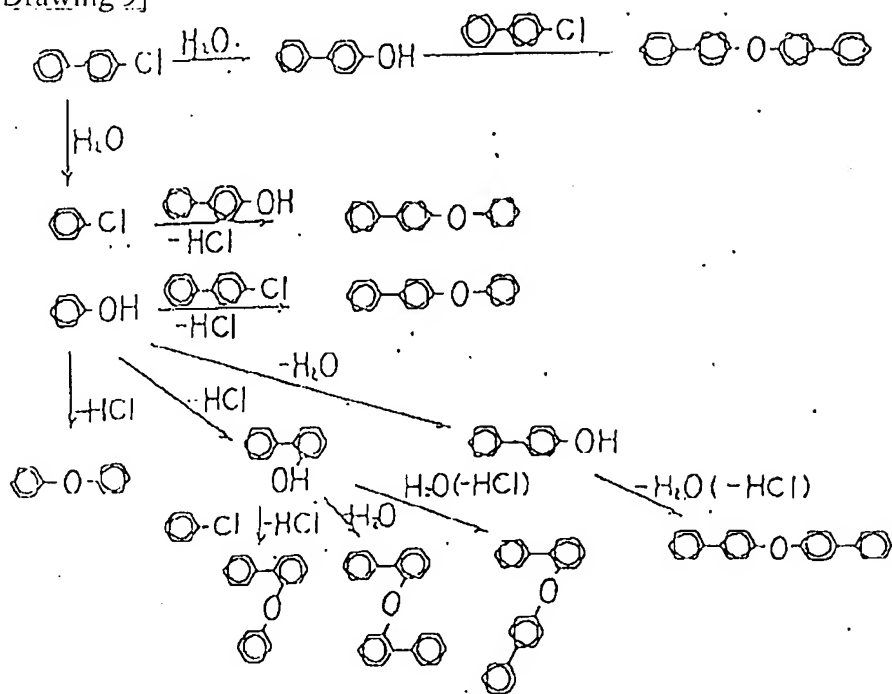


- (a) 2-クロルビフェニル
- (b) 4-クロルビフェニル
- (c) ビフェニル-4- オル
- (d) 4-フェノキシビフェニル
- (e) 2-フェノキシビフェニル
- (f) ビフェニル-2- オル
- (g) ジ-4- ビフェニルエーテル
- (h) ジ-2- ビフェニルエーテル
- (i) 2-ビフェニル-4- ビフェニルエーテル

4-クロルビフェニル 分解の経時変化

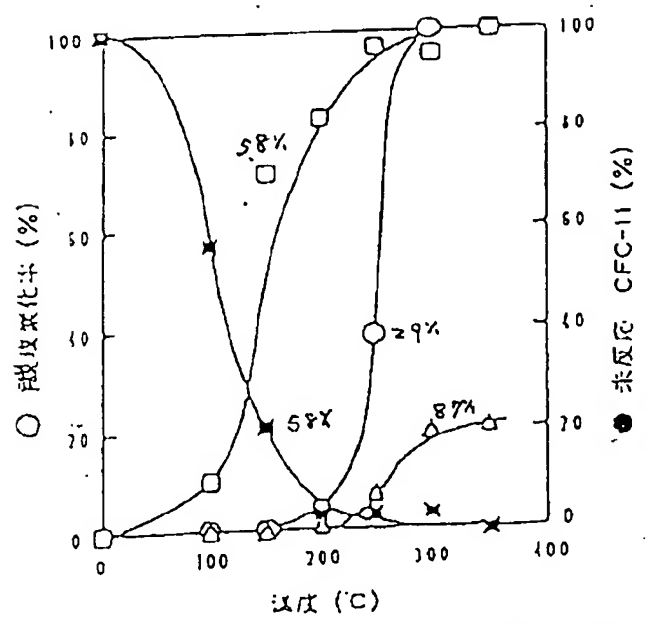
4-クロルビフェニル 0.2g, 5M-NaOH 5ml, 反応時間 3 分

[Drawing 9]



4-クロルビフェニル 分解過程と反応生成物

[Drawing 12]

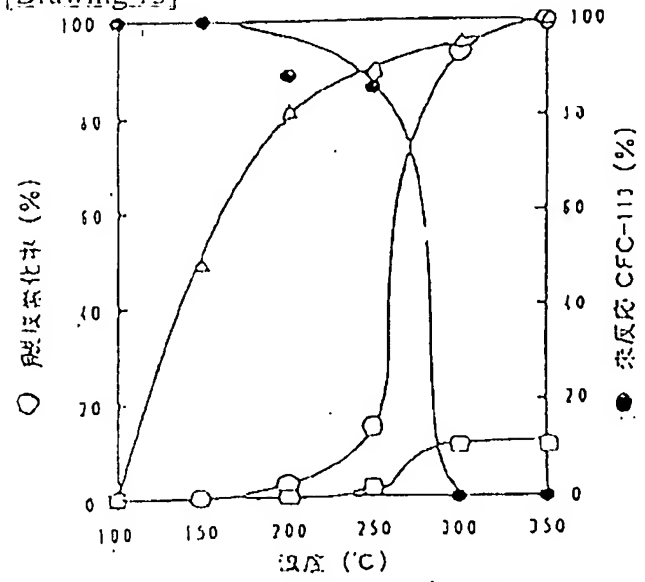


メタノール性 NaOH 溶液を使用した場合
の CFC-11 の水熱分解

CFC-11 : 5 %, メタノール, 4M-NaOH の等量,
混合溶液 : 10cm³, 反応時間 : 30分

○● : 29% 充填率, □■ : 58%, △▲ : 87%

[Drawing 13]

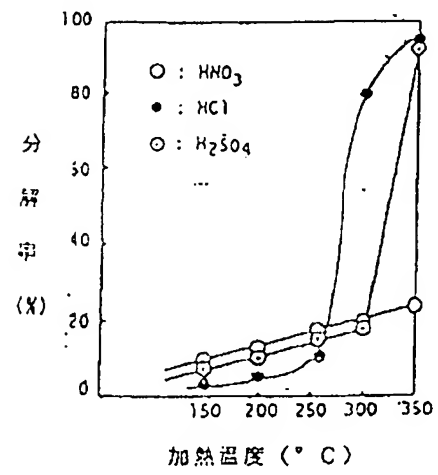


メタノール性 NaOH 溶液を使用した場合
の CFC-113 の水熱分解

CFC-113 : 5 %, メタノール, 4M-NaOH
の等量, 混合溶液 : 10cm³, 反応時間 : 30分

○● : 29% 充填率, □■ : 58%, △▲ : 87%

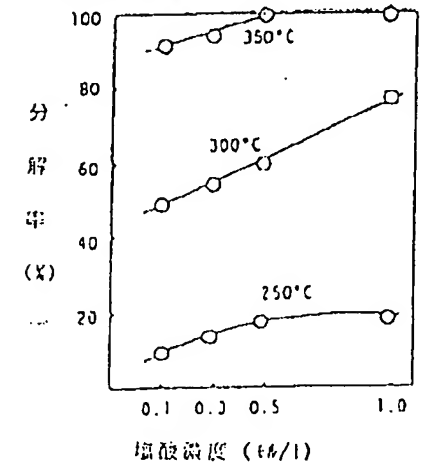
[Drawing 15]



各種酸によるABSの分解率

濃度 0.1N (0.05 ~ 0.1 ml / l), 反応時間 5分

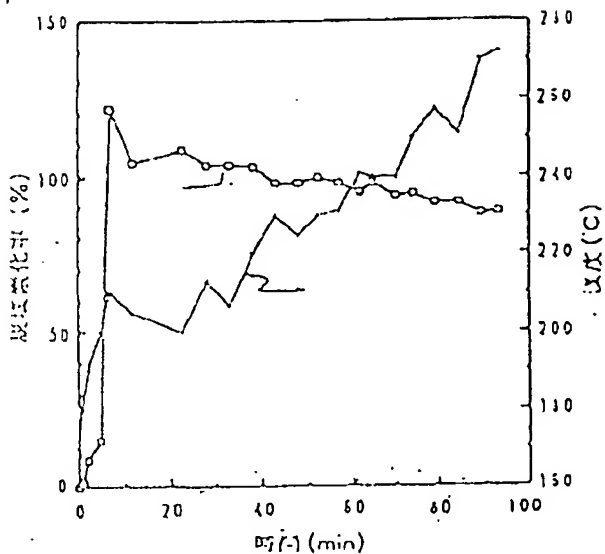
[Drawing 16]



濃度変化によるABSの分解率

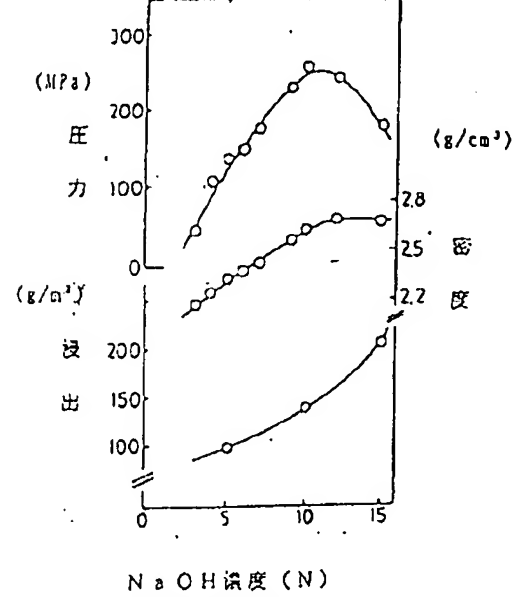
ABS 1 ml (35g / l), HCl 1 ml, 反応時間 5分

[Drawing 17]



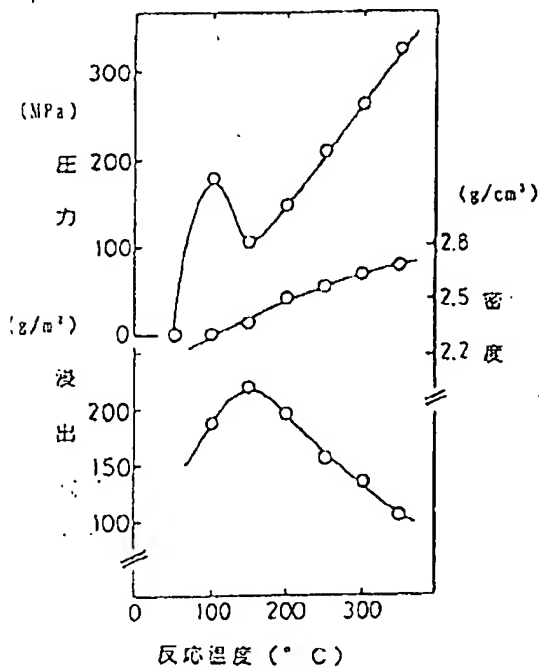
チューブリアクター方式連続水熱処理装置
による CFC-113 の水熱分解
CFC-113 : 5 %, メタノール, 4M-NaOH
の等量, 混合溶液 : 10cm³, 流量 : 2l/min,
連続昇温条件下でその温度下での試料を採取
均質に排出されるものとして脱塩率を算出

[Drawing 18]



NaOH 濃度 (N)
NaOH 濃度の固化体物性に及ぼす影響
廃棄物 21.8wt%, Al(OH)₃ 10wt%, 固化母剤 68.2wt%
上段 : 圧縮強度、中段 : 密度、下段 : 浸出量

[Drawing 19]

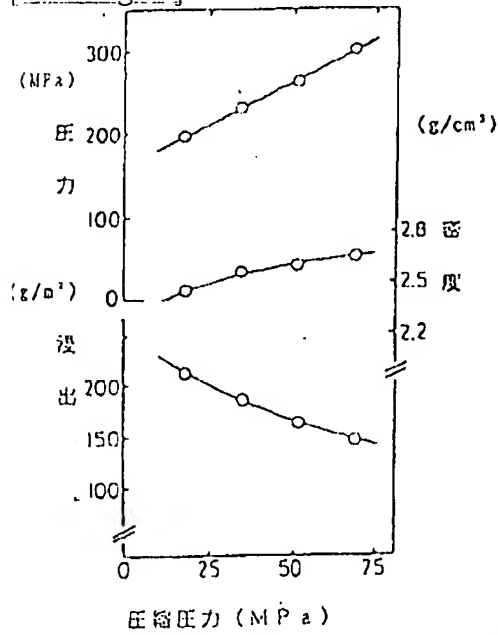


反応温度の固化体物性に及ぼす影響

炭素粉21.8wt%, AL(OH)₃10wt%, 固化母剤58.2wt%

上段：圧縮強度、中段：密度、下段：浸出量

[Drawing 20]

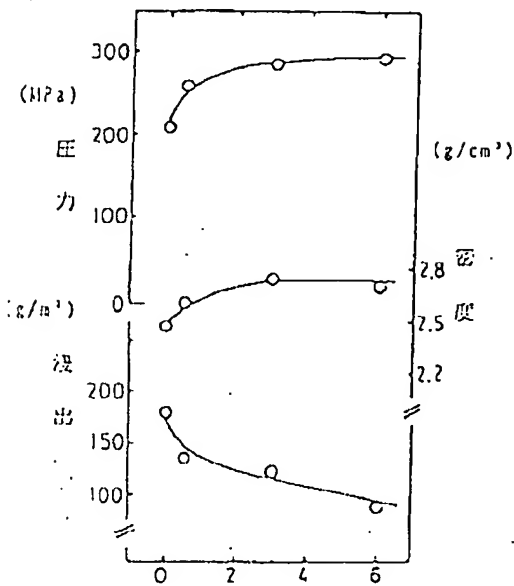


圧縮圧力の固化体物性に及ぼす影響

炭素粉21.8wt%, AL(OH)₃10wt%, 固化母剤58.2wt%

上段：圧縮強度、中段：密度、下段：浸出量

[Drawing 21]



反応時間の固化物性に及ぼす影響
原料物21.8wt% AL(OH), 10wt% 固化剤68.2wt%
上段：圧縮強度、中段：密度、下段：浸出液量

[Translation done.]